Formas de Linhas Espectrais em Gases Neutros, Plasmas Densos e Estabilidade Quiral

José Maria Filardo Bassalo
Mauro Sérgio Dorsa Cattani

Instituto de Física

Universidade de São Paulo

São Paulo

2010

SUMÁRIO

PREFÁCIO / i

CAPÍTULO 1 / 1

CAUSAS DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO DAS LINHAS ESPECTRAIS / 1

1.1 INTRODUÇÃO / 3

REFERÊNCIAS – C1 / 8

CAPÍTULO 2 / 9

TEORIAS CLÁSSICA E SEMICLÁSSICA DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO PROVOCADOS POR COLISÕES MOLECULARES / 9

2.1 INTRODUÇÃO / 11

2.2 TEORIA DAS COLISÕES FORTES / 11

2. 3 TEORIA DA INTEGRAL DE FOURIER / 18

2.3.1. Teoria clássica / 18

2. 3. 2 Teoria semiclássica / 24

REFERÊNCIAS - C2 / 27

CAPÍTULO 3 / 29

TEORIAS SEMICLÁSSICA E QUÂNTICA DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO PROVOCADOS POR ELÉTRONS E ÌONS / 29

3.1 TEORIA GERAL DA FORMA DE LINHAS DEVIDO A COLISÕES / 31

3.2 ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DEVIDO ÀS COLISÕES ELETRÔNICAS / 51

3.3 ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS ISOLADAS DEVIDO A ÍONS / 59

3.4 ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS ISOLADAS DEVIDO A COLISÕES DE ELÉTRONS E ÍONS / 62

REFERÊNCIAS – C3 / 65

CAPÍTULO 4 / 69

TEORIA QUÂNTICA DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS ATÔMICAS PROVOCADOS POR COLISÕES DE ELÉTRONS RÁPIDOS / 69

4.1 INTRODUÇÃO / 71

4.2 CÁLCULO DA LARGURA E DO DESLOCAMENTO / 73

4. 2. 1 Contribuições dos Termos de Primeira Ordem / 78

4. 2. 2 Contribuições dos Termos de Segunda Ordem / 79

4. 3 APROXIMAÇÃO DIPOLAR / 87

APÊNDICE C4-I / 91

CÁLCULO DO ELEMENTO DE MATRIZ $< \vec{q} \, |V'| \, \vec{\vec{q}} >$ **/ 91**

APÊNDICE C4-II / 93

CÁLCULO DE $F^0_{Kn}(\Delta q)$ **E** $F^0_{IF}(\Delta q)$ **/ 93**

APÊNDICE C4-III / 95

OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES $W_{Kn}(\Delta\,;\beta_{Kn})$ **E** $S_{Kn}(\Delta\,;\beta_{Kn})$ **/** 95

APÊNDICE C4-IV / 109

CÁLCULO DA LARGURA E DO DESLOCAMENTO PARA A LINHA $4^3s \;\rightarrow\; 2^3p$ **DO HÉLIO IONIZADO (He⁺) EM UM PLASMA / 109**

1 Termo de Primeira Ordem / 109

2 Termo de Segunda Ordem / 109

3 Fatores de Forma: $F^0_{4s\rightarrow 4s}$, $F^0_{4s\rightarrow 4p}$, $F^0_{4s\rightarrow 4d}$, $F^0_{4s\rightarrow 4f}$ / 111

3. 1 Cálculo de $F^0_{4s\rightarrow 4s}$ / 111

3. 2 Cálculo de $F^0_{4s\rightarrow 4p}$ / 116

3. 3 Cálculo de $F^{0}_{4s\rightarrow 4d}$ / 117

3. 4 Cálculo de $F^{0}_{4s\rightarrow 4f}$ / 117

4 Largura e Deslocamento Totais / 118

REFERÊNCIAS – C4 / 119

CAPÍTULO 5 / 125

FORMALISMO SEMICLÁSSICO CONVERGENTE / 125

5.1 INTRODUÇÃO / 127

5.2 TEORIA GERAL DE FORMA DE LINHA ESPECTRAL ISOLADA / 129

5.3 CÁLCULO DA MATRIZ DE ESPALHAMENTO $\mathbb{S}$ NA FORMA CONVERGENTE / 140

5.4 CÁLCULO DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO ELETRÔNICO / 149

5.4.1 Cálculo de $G(\omega)$ / 151

5.4.2 Cálculo das funções Γ_{IF} e ϕ_{IF} / 155

5.5 EQUAÇÔES PARA O CÁLCULO DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS DO HÉLIO NEUTRO / 163

5.6 ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO PROVOCADOS POR ELÉTRONS E ÍONS / 168

5.7 APLICAÇÕES / 172

APÊNDICE C5-I / 175

CÁLCULO DAS INTEGRAIS DA FUNÇÃO $G(\omega)$ / 175

APÊNDICE C5-II / 183

CÁLCULOS COM A TEORIA CONVERGENTE DOS ALARGAMENTOS E DESLOCAMENTOS DE LINHAS ESPECTRAIS ATÔMICAS (CONTRIBUIÇÕES ELETRÔNICAS E IÔNICAS) DO HÉLIO NEUTRO EM UM PLASMA / 183

APÊNDICE C5-III / 187

CÁLCULOS COM A TEORIA CONVERGENTE DOS ALARGAMENTOS E DESLOCAMENTOS CAUSADOS POR COLISÕES ELETRÔNICAS DE LINHAS ESPECTRAIS ATÔMICAS DO HÉLIO NEUTRO EM UM PLASMA E DOS PARÂMETROS IÔNICOS A E R / 187

REFERÊNCIAS – C5 / 191

CAPÍTULO 6 / 195

INTERAÇÕES FRACAS E ESTABILIDADE QUIRAL / 195

6.1 INTRODUÇÃO / 197

6.2 MOLÉCULA ATIVA INTERAGINDO COM O AMBIENTE / 199

6.3 RACEMIZAÇÃO PRODUZIDA POR COLISÕES BINÁRIAS ASSUMINDO $\varepsilon = 0$ / 201

6.4 ESTABILIDADE QUIRAL GERADA POR UM EFEITO COOPERATIVO ENTRE AS MOLÉCULAS INTERAGENTES E PELAS INTERAÇÕES FRACAS / 207

6.5 RACEMIZAÇÃO E ESTABILIDADE QUIRAL QUANDO $\varepsilon \neq 0$ E U(t) É GERADA POR COLISÕES BINÁRIAS RANDÔMICAS / 212

6.6 SUMÁRIO E DISCUSSÕES / 214

REFERÊNCIAS – C6 / 217

ÍNDICE ONOMÁSTICO / 221

CAPÍTULO 1

CAUSAS DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO DAS LINHAS ESPECTRAIS

1.1 Introdução

Várias são as causas do alargamento e do deslocamento das linhas espectrais. Citaremos algumas delas e apresentaremos apenas as expressões finais. As avaliações numéricas poderão ser vistas em Cattani (1968).

Podemos citar, por exemplo, as seguintes causas [Townes e Schawlow (1955) e Cowley (1970)]:

a) Alargamento e deslocamento naturais e induzidos.

b) Efeito Doppler térmico.

c) Colisões moleculares.

d) Colisões com as paredes do recipiente.

e) Efeito de saturação.

f) Efeitos Stark e Zeeman.

a) **Alargamento e deslocamento naturais e induzidos**

O alargamento natural e induzido deve-se à interação do sistema emissor com o seu próprio campo e com o campo externo, respectivamente.

No caso de uma transição de freqüência ν, de um estado excitado para um estado fundamental, a semilargura da linha pode ser avaliada por [Heitler (1954)]:

$$\Delta\nu = \frac{32\,\pi^3\,\nu^3}{3\,h\,c^3}\left|\vec{d}\right|^2\left[1 + N(\nu)\right] , \qquad (1.1.1)$$

em que $\vec{d}$ é o momento de dipolo do sistema, ν a freqüência da transição e $N(\nu)$ o número de fótons do campo externo com freqüência ν. No caso de interação do sistema com seu próprio campo (alargamento natural), $N(\nu) = 0$. Para termos apenas uma ordem de grandeza do efeito, vamos calcular $\Delta\nu$ usando a

expressão (1.1.1). Assim, para comprimentos de onda $\lambda \sim 1$ cm (microondas) temos $\Delta\nu \sim 10^{-7}$ Hz e para transições na região de luz visível, ou seja, $\lambda \sim 10^{-4}$ cm, temos $\Delta\nu \sim 10^{8}$ Hz.

O alargamento e o deslocamento naturais são da mesma ordem de grandeza.

b) **Efeito Doppler térmico**

Consideremos uma molécula emissora que se move com uma velocidade v e que em um dado instante emite um fóton. Por ***efeito Doppler*** a freqüência (ν) do fóton emitido por um átomo com velocidade v ao longo da linha de observação é dada por:

$$\nu = \nu_o (1 + \frac{\mathrm{v}}{c}) \,, \tag{1.1.2}$$

em que ν_o é a freqüência ressonante sem o ***efeito Doppler***.

Se o sistema emissor é um gás ideal a uma temperatura T constituído de moléculas que têm massa M, as velocidades v dessas moléculas obedecem a uma ***distribuição de Maxwell*** P(v) dada por:

$$P(v) = \left(\frac{M}{2\pi KT} \right)^{1/2} \times \ \exp\left(-\frac{M\mathrm{v}^2}{2\mathrm{KT}} \right). \tag{1.1.3}$$

Neste caso, devido ao movimento térmico, o perfil da linha $I(\nu)$ gerado pelo ***efeito Doppler*** é dado por:

$$I(\nu) = C\exp\left[-\frac{Mc^2}{2KT}\left(\frac{\nu-\nu_o}{\nu_o}\right)^2\right], \tag{1.1.4}$$

que é uma linha gaussiana simétrica.

É fácil ver, usando a expressão (1.1.4), que a semi1argura da linha é dada por:

$$\Delta\nu = \frac{\nu_o}{c}\left(\frac{2KT}{M}\ell n2\right)^{1/2}. \tag{1.1.5}$$

Pode-se mostrar também que devido ao ***efeito Doppler*** a linha emitida centra-se numa freqüência $h\nu_o - R$, em que $R = (h\nu_o)^2/(2Mc^2)$ e c é a velocidade da luz no vácuo. Ou seja, ela vai sofrer um deslocamento de freqüência dado por R. No caso de $\lambda \sim 1$ cm, T = 300 K e M ~ 50 obtemos $\Delta\nu \sim 25$ kHz e $R/h \sim 3{,}6\times10^{-5}$ Hz.

c) **Colisões moleculares**

Suponhamos que temos um gás numa dada pressão e temperatura. Se de alguma maneira excitarmos os estados internos moleculares de um gás, quanto tempo esses estados excitados demorarão para retornar ao estado fundamental? Se excitarmos níveis ópticos, as colisões moleculares serão pouco eficientes na restauração do equilíbrio térmico que será em geral atingido após um tempo igual ao da vida média natural.

Se, no entanto, forem excitados níveis rotacionais (por exemplo, níveis na região das microondas), as colisões moleculares são capazes de restaurar o equilíbrio térmico. No capítulo seguinte estudaremos as condições que devem ocorrer para que o equilíbrio térmico seja restaurado.

d) **Colisões com as paredes do recipiente**

As colisões das moléculas com as paredes do recipiente onde está contido provocam transições que alteram as vidas médias dos estados excitados. Tratando as colisões com as paredes como se fossem colisões intermoleculares, pode-se mostrar que a semilargura da linha é dada por:

$$\Delta\nu = \frac{A}{v}\left(\frac{RT}{8\pi^3 M}\right)^{1/2}, \qquad (1.1.6)$$

em que R é a ***constante dos gases ideais***, A é a área das paredes do recipiente e M a massa molecular do gás. Conforme veremos a seguir, as colisões intermoleculares geram uma semilargura dada por $\Delta\nu = 1/(2\pi\tau)$, em que τ é o tempo livre médio entre duas colisões.

Para T = 300 K, M ~ 50 e estando o gás contido numa guia de onda com uma parede de 3 mm x 5 mm, teremos $\Delta\nu \sim 1{,}5\,\text{kHz}$.

e) **Efeito de Saturação**

Campos eletromagnéticos muito intensos tendem a igualar as populações dos níveis entre os quais ocorre transição, enquanto as colisões moleculares tendem a restabelecer o equilíbrio térmico. Esses dois efeitos são competitivos.

Sendo I a intensidade do campo incidente, a semilargura é dada por:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}\sqrt{1 + \frac{16\,\pi^2 |\vec{d}|^2\, 2\pi\,\tau\, I}{3\,c\,h^2}} \quad , \qquad (1.1.7)$$

em que τ é o tempo livre médio de colisão, $\vec{d}$ é o momento de dipolo da transição.

Este efeito foi estudado por Karplus e Schwinger (1948) em que se vê que é a própria radiação incidente que provoca a desexcitação das moléculas.

f) **Efeitos Stark e Zeeman**

Quando não existem campos estáticos aplicados (elétrico ou magnético), os níveis de energia de um sistema emissor são degenerados. A remoção dessa degenerescência ocorre quando há um campo externo estático – ***efeito Stark*** – se o campo for elétrico, – ***efeito Zeeman*** – se o campo for magnético. Os níveis de energia são separados e, se esta separação for da ordem da largura original da linha degenerada, observar-se-á um alargamento da largura original da linha.

Referências – C1

Cattani, M. 1968. **Tese de Doutoramento**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Cowley, C. H. 1970. **The Theory of Stellar Spectra**, Gordon and Breach Science Publishers.

Heitler, W. 1954. **Quantum Theory of Radiation**, Oxford University Press.

Karplus, R. and Schwinger, J. 1948. *Physical Review* **73**, p. 1020.

Townes, C. H. and Schawlow, A. L. 1955. **Microwave Spectroscopy**, McGraw-Hill Book Company, Inc.

CAPÍTULO 2

TEORIAS CLÁSSICA E SEMICLÁSSICA DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO PROVOCADOS POR COLISÕES MOLECULARES

2.1 Introdução

As teorias desenvolvidas para explicar o alargamento e deslocamento de linhas espectrais provocados por colisão são divididas em dois grupos: teoria do impacto e teoria estática ou quase estática (impropriamente denominada de estatística). Na primeira, considera-se que as moléculas estejam a maior parte livre e que as interações entre elas ocorram em um intervalo de tempo muito menor do que o tempo livre médio de colisões (τ); na segunda, as moléculas estão paradas e interagindo entre si continuamente.

Para um melhor entendimento da teoria do impacto, vamos dividí-la em duas partes: ***Teoria das Colisões Fortes*** e ***Teoria da Integral de Fourier***.

2.2 Teoria das Colisões Fortes

Os trabalhos desenvolvidos para explicar o alargamento de linhas espectrais tiveram início com Lorentz (1906), seguindo-se os de Debye (1945), Van Vleck e Weisskopf (1945) e Karplus e Schwinger (1948). Esses trabalhos consideravam fundamentalmente a idéia de que as colisões moleculares eram capazes de restaurar o equilíbrio térmico perturbado pela radiação incidente. Essa hipótese é satisfatória apenas na região de microondas [Cattani (1968)].

No modelo desenvolvido por Debye (1945), o Hamiltoniano de interação entre a molécula emissora e o campo externo $\vec{E}$ é dado por $\mathrm{H} = \vec{\mathrm{d}} \cdot \vec{\mathrm{E}}$, em que $\vec{d}$ é o dipolo elétrico da molécula. Em seu trabalho, Van Vleck e Weisskopf (1945)

obtêm o resultado de Debye, mostrando que o coeficiente de absorção (α) da radiação incidente por unidade de comprimento é dado por:

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{4\pi N}{3KT} |\vec{d}|^2 \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad , \tag{2.2.1}$$

em que ω é a freqüência (angular) da radiação, τ é o tempo livre médio entre colisões e N é o número de moléculas por unidade de volume.

Pela expressão (2.2.1) vê-se que a teoria de Debye é ***não-ressonante*** pois ela não depende das freqüências próprias do sistema. Fisicamente significa que não há transições internas, uma vez que o campo externo faz apenas girar a molécula mantendo $|\vec{J}|$ (módulo do momento angular) sempre constante. É fácil ver que a linha de absorção de Debye é centrada na origem ($\omega = 0$).

Em seu trabalho, Lorentz (1906) substituiu a molécula emissora por um oscilador harmônico de freqüência própria ω_0 e assumiu que o Hamiltoniano de interação entre a molécula emissora e o campo externo (radiação incidente) é dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m (\omega_0 x)^2 - e\, x\, E \cos(\omega\, t) \ . \tag{2.2.2}$$

Para resolver a equação do oscilador harmônico, Lorentz assumiu a hipótese de que, logo após a colisão, valores positivos e negativos do valor médio da posição e da velocidade são igualmente prováveis, isto é: $< x > = < \dot{x} > = 0$, o que equivale

a admitir que a molécula após cada colisão é não-polarizada. Como as colisões não ocorrem ao mesmo tempo, temos:

$$<x> = \int_o^\infty \frac{x}{\tau} \exp\left(-\frac{\theta}{\tau}\right) d\theta . \qquad (2.2.3)$$

Por sua vez, Van Vleck e Weisskopf (1945) assumiram que após o choque o oscilador entra em equilíbrio térmico e calcularam os valores médios $< x >$ e $< \dot{x} >$ usando a ***distribuição de Maxwell-Boltzmann***. O coeficiente de absorção obtido por eles é dado por:

$$\alpha = \frac{2\pi N}{mc} e^2 \left(\frac{\omega}{\omega_o}\right)^2 \left[\frac{1/\tau}{(\omega-\omega_o)^2+(1/\tau)^2} - \frac{1/\tau}{(\omega+\omega_o)^2+(1/\tau)^2}\right]. \qquad (2.2.4)$$

[Observe-se que Van Vleck e Weisskopf obtêm o mesmo resultado de Lorentz. Porém, quando $\omega_0 = 0$, não conseguiram obter o resultado de Debye].

A expressão (2.2.4) é a **forma clássica da linha de absorção**. Para estender essas expressões ao caso semiclássico, bastará fazer a seguinte correspondência [Sakurai (1967)]:

$$\frac{e^2}{m} \rightarrow \frac{8\pi N}{3h} \nu_{ij} \left|\vec{d}\right|^2 = \frac{2}{3\hbar} \omega_{ij} \left|\vec{d}_{ij}\right|^2 ,$$

$$\omega_o \rightarrow 2\pi\nu_{ij} = \omega_{ij} = (W_j - W_i)/\hbar .$$

Essas correspondências equivalem a identificar cada transição entre estados estacionários (i → j) como um oscilador "virtual". Nessas expressões $|\vec{d}_{ij}|$ é o elemento de matriz do momento de dipolo (elétrico ou magnético) relacionado com o processo da transição (i → j) ; ω_{ij} é a ***freqüência de Bohr*** entre os estados (i) e (j) e W_i e W_j suas respectivas energias.

Se as moléculas entre os vários estados estacionários são distribuídas de acordo com a ***lei de Maxwell-Boltzmann*** e somando sobre as possíveis transições, teremos:

$$<\alpha> = \frac{4\pi N\omega}{3\hbar c} \frac{\sum_{ij} |\vec{d}_{ij}|^2 f\left(\omega_{ij},\omega\right) \exp\left[-W_j/(KT)\right]}{\sum_j \exp\left[-W_j/(KT)\right]} = \sum_{ij} \alpha_{ij}(\omega), \tag{2.2.5}$$

em que o ***fator de forma*** $f(\omega_{ij},\omega)$ é dado por:

$$f\left(\omega_{ij},\omega\right) = \frac{\omega}{\omega_{ij}}\left[\frac{\Delta\omega}{\left(\omega_{ij}-\omega\right)^2+(\Delta\omega)^2} + \frac{\Delta\omega}{\left(\omega_{ij}+\omega\right)^2+(\Delta\omega)^2}\right], \tag{2.2.6}$$

com $\Delta\omega = 1/\tau$.

A expressão (2.2.5) dá o coeficiente de absorção para o caso de um estado, ou seja, aquele em que apenas um estado é perturbado pelas colisões. No caso de dois estados, sendo a probabilidade de absorção a mesma para cada caso, a absorção líquida será:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{3hc} |\vec{d}_{ij}|^2 \ f\left(\omega_{ij},\omega\right) \left(N_i - N_j\right) \ . \qquad (2.2.7)$$

Se o feixe de radiação é fraco, o equilíbrio térmico é restaurado pelas colisões [Ch'en e Takeo (1957)]:

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ij}}{KT}\right) \qquad (2.2.8)$$

e, portanto:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{3hc} N_i \ |\vec{d}_{ij}|^2 \ f\left(\omega_{ij},\omega\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ij}}{KT}\right)\right]. \qquad (2.2.9)$$

A expressão (2.2.9) é a ***forma quântica*** ou ***semi-clássica da linha de absorção de Van Vleck-Weisskopf***.

As fórmulas de Debye e de Lorentz são obtidas do perfil de Van Vleck e Weisskopf da seguinte maneira:

a) **Perfil de Debye**

Se, $\hbar\omega_{ij} << KT$, chamada região de microondas, é fácil ver que [Townes e Schawlow (1955)], fazendo $\vec{d}_{ij} = \vec{d}$ e $\omega_{ij} = 0 \leftrightarrow \Delta\omega >> \omega_{ij}$, obtemos o perfil de Debye:

$$\alpha = \frac{4\pi N}{3KTc} |\vec{d}|^2 \frac{\omega^2\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \ . \qquad (2.2.10)$$

b) **Perfil de Lorentz**

Se $\hbar\omega_{ii} >> KT$, chamada região óptica, é fácil ver que sendo

$$| \omega_{ij} - \omega | << \omega_{ij} \ ,$$

então:

$$\alpha_{\text{Lorentz}} = \alpha_{\text{Van Vleck e Weisskopf}} \ ,$$

na região de ressonância óptica.

A explicação física para este fato é a seguinte: como a freqüência de oscilação é extremamente alta, a fase oscila rapidamente durante uma colisão fazendo com que o equilíbrio térmico não seja restaurado após a colisão. Neste caso a hipótese da não-polarização de Lorentz é válida.

Em seu trabalho, Karplus e Schwinger (1948) obtêm o perfil de Van Vleck-Weisskopf por intermédio da matriz densidade, considerando:

$$\rho(t) = \rho_o(t) + D(t) \ , \qquad (2.2.11)$$

em que:

$$\rho_o(t) = \exp\left(-\frac{H}{KT}\right) \Big/ \left(\mathrm{Tr}\left[\exp\left(-\frac{H}{KT}\right)\right]\right) \qquad (2.2.12)$$

indica o equilíbrio térmico no instante t, H o Hamiltoniano do sistema e D(t) representa o desvio da posição instantânea de equilíbrio, que contribui para o coeficiente de absorção, e resolvendo a equação de evolução temporal da matriz densidade:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = [H,\rho] / (i\hbar) . \quad (2.2.13)$$

As teorias vistas acima, chamadas **Teorias das Colisões Fortes** apresentavam alguns resultados experimentais positivos razoáveis e certas limitações que passaremos a analisar rapidamente:

a) **Resultados positivos** [Townes e Schawlow (1955)]

I) O perfil teórico de Van Vleck-Weisskopf ajusta muito bem a forma das curvas experimentais a pressões suficientemente baixas;

II) Para um grande “range” de pressões baixas, a semi-largura $\Delta\nu$ depende linearmente da pressão:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{<v>N}{2\pi}\sigma , \quad (2.2.14)$$

em que τ é o tempo livre médio de colisão, $<\vec{v}>$ a velocidade relativa média e σ é a secção de choque;

III) A freqüência aparente de ressonância é constante para um grande “range” de pressões baixas;

IV) Em altas freqüências, a absorção é constante.

b) **Limitações da teoria**

I) Os resultados experimentais para a semilargura $\Delta\nu$ são maiores que l/(2πτ), portanto $\Delta\nu$ é um parâmetro empírico que é ajustado para concordar com os dados experimentais;

II) A hipótese da interação forte não permite introduzir os potenciais de interação entre as moléculas colidentes que, como veremos, são responsáveis pelo alargamento e deslocamento da linha;

III) Não é previsto nenhum deslocamento das freqüências de ressonância que já haviam sido detectadas [Bleaney e Loubser (1948)];

IV) As hipóteses formuladas só são válidas para a região de microondas e infravermelho longínquo, onde as energias cinéticas dos átomos perturbadores são muito maiores que as diferenças de energia entre os estados que contribuem para as transições [Cattani (1968)].

Pelas razões expostas acima, teorias mais completas deveriam ser desenvolvidas. A primeira que procurou corrigir essas limitações foi a chamada **Teoria da Integral de Fourier**, que passaremos a estudar.

2.3 Teoria da Integral de Fourier

2.3.1 Teoria clássica

Para o desenvolvimento desta teoria vários trabalhos foram publicados, entre os quais destacaremos os de Weisskopf

(1933), Foley (1946), Lindholm (1942), Lenz (1933), Mizushima (1946) e Reinsberg (1938).

Em seu artigo, Weisskopf (1933) formulou um modelo para a molécula emissora no qual esta era considerada como um oscilador clássico cuja freqüência variava no tempo de acordo com as perturbações provocadas pelas colisões que ele admitia serem fracas (adiabáticas). Classicamente essa colisão significa uma ***mudança de fase*** ("phase shift") na molécula emissora depois da colisão e, quanticamente, uma mudança nos níveis de energia da molécula emissora após a colisão.

A ***mudança de fase*** do oscilador é dada por:

$$\theta = \int_{\Delta\tau} \Delta\omega(t)\, dt \,, \qquad (2.3.1.1)$$

em que $\Delta\tau$ é o tempo de duração da colisão e $\Delta\omega(t)$ é a variação da freqüência durante e entre as colisões. Segundo Weisskopf, a soma de pequenas fases daria uma mudança de fase – θ – grande que afetaria o alargamento e deslocamento das linhas espectrais.

Portanto, sendo a lei de movimento do oscilador dada por:

$$x(t) = x_o \exp\left[-i \int_o^t \omega(t')\, dt' \right], \qquad (2.3.1.2)$$

e sendo [Heitler (1954)]:

$$I(\omega) = \frac{2e^2}{3c^3} \left[\ddot{x}\,(\omega) \right]^2 \,, \qquad (2.3.1.3)$$

uma ***transformada de Fourier*** de $\ddot{x}(t)$, virá [Ch'en e Takeo (1957)]:

$$I(\omega) = \frac{e^2\omega^4}{3\pi c^3} x_o^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[-i \int_o^t \omega(t')\, dt' + i\omega t \right] \right|^2 .$$

(2.3.1.4)

Podemos agora formular as seguintes hipóteses:

a) Se a oscilação é completamente interrompida a cada colisão, ou seja, o trem de onda emitido é finito, o que equivale a fazer a integração de $t = 0$ a $t = \chi$ e como as colisões não ocorrem ao mesmo tempo, uma média de $I(\omega)$ sobre a distribuição de χ deverá ser feita, então, a forma do perfil de Van Vleck-Weisskopf (1945) é obtida;

b) A mudança de fase – θ – poderá ser considerada como um interruptor temporário do processo de radiação, sempre que for superior a um valor crítico mínimo arbitrário. Com esse valor crítico assumido, o diâmetro de colisão e a semilargura podem ser obtidos em função das interações moleculares. Weisskopf (1933), Lenz (1933) e outros obtiveram resultados semelhantes para $\theta = 1, \pi/2$ e 1.1 radianos, respectivamente.

[Note-se que Reinsberg (1938), Lindholm (1942) e Foley (1946) removeram a arbitrariedade do valor crítico mínimo de θ incluindo todos os valores de deslocamento de fase].

Foley (1946), seguindo as mesmas hipóteses de Weisskopf (1933), constatam [vide o excelente “review” de Ch’en e Takeo (1957)] que a intensidade da radiação $I(\omega)$ pode

ser obtida através da ***transformada de Fourier*** da função de correlação $\phi(\tau)$ dada por:

$$\phi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_o \exp\left[-i \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Delta\omega(t')\, dt'\right] . \qquad (2.3.1.5)$$

Portanto:

$$I(\omega) = \frac{2\, e^2 \omega^4}{3\pi c^3}\, x_o^2 \,\mathrm{Re} \int_o^{\infty} \exp\left(i\Delta\omega\tau\right) \theta(\tau)\, d\tau \ . \qquad (2.3.1.6)$$

Para resolver esta integral Foley considera a ***aproximação por diferença de fase*** na qual as durações das colisões são extremamente curtas, binárias e independentes. Assim:

$$\exp\left[-i \int_{t_o}^{t_o+\Delta\omega} \Delta\omega(t')\, dt'\right] = \exp\left[-i \sum_{i=0}^{N} \theta_i\right], \qquad (2.3.1.7)$$

para N colisões. Se $\rho(\theta)d\theta/\tau_o$ é o número de colisões que provocam um deslocamento de fase entre θ e $\theta + d\theta$, em que τ_0 é o tempo livre médio entre N colisões no intervalo de tempo τ dada pela ***distribuição de Poisson***, então:

$$\left(\frac{\tau}{\tau_o}\right)^N \left[\frac{1}{N!} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_o}\right)\right]. \qquad (2.3.1.8)$$

Desse modo, Foley (1946) demonstrou que:

$$I(\omega) = \frac{2\,\omega^4}{3\pi c^3}\,(ex_o)^2 \frac{(1-A)/\tau_o}{\left[(1-A)/\tau_o\right]^2 + \left[B/\tau_o - \Delta\omega\right]^2} \qquad (2.3.1.9a)$$

onde:

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\theta)\, d\theta \cos\theta, \qquad (2.3.1.9b)$$

$$B = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\theta)\, d\theta \,\mathrm{sen}\,\theta, \qquad (2.3.1.9c)$$

e, portanto, a semilargura e o deslocamento são dados por:

$$\Delta\omega = 2\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\theta)\,(1-\cos\theta)\, d\theta/\tau_o \;, \qquad (2.3.1.10)$$

$$\Delta\omega_m = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\theta)\,\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta/\tau_o \,. \qquad (2.3.1.11)$$

[Note-se que a expressão explícita de $\rho(\theta)d\theta/\tau_o$ é vista no artigo de Ch'en e Takeo (1957)].

A mudança de fase θ pode ser calculada a partir da lei de interação molecular. Em muitos casos o potencial de interação pode ser tomado como:

$$E = E_o + \frac{h\gamma}{R^p} \qquad (2.3.1.12)$$

em que γ é uma função do estado na qual se encontra a molécula emissora e R(t) a distância, num instante t, à molécula perturbadora, então:

$$\theta = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta\gamma}{R(t')^p}\, dt' \,. \qquad (2.3.1.13)$$

Na expressão acima, o parâmetro p toma os valores p=4,5, ... no caso de a interação entre as moléculas ser dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, ... [Ch’en e Takeo (1957)].

Limitações da teoria clássica da integral de Fourier

I) Não inclui as colisões capazes de provocar transições internas, o que classicamente equivale a dizer que a amplitude do oscilador varia, colisões essas chamadas de ***fortes*** [Anderson (1949)];

II) Para colisões fortes ($\theta > 1$) o deslocamento não é previsto. Portanto, teremos: ($\Delta\omega_m \cong 0$);

III) Ela é válida apenas para baixa densidade e altas temperaturas [Foley (1946)];

IV) A razão entre a semilargura e o deslocamento provocados por moléculas diferentes das emissoras não depende da pressão [Ch'en e Takeo (1957)].

Desse modo, verificou-se que a **Teoria Clássica da Integral de Fourier** aplicava-se razoavelmente bem na região

óptica e na infravermelha, não dando entretanto bons resultados na região de microondas [Townes e Schawlow (1955)].

2.3.2 Teoria semiclássica

Esta teoria foi desenvolvida nos trabalhos de Foley (1946), Bloom e Margenau (1953), Mizushima (1946) e generalizada por Anderson (1949).

Nesta teoria é usada, fundamentalmente, a ***classical path approximation***, isto é, os graus de liberdade translacionais das moléculas emissoras e perturbadoras são tratadas classicamente. Assim, as coordenadas das moléculas colidentes são parametrizadas no tempo e a interação molecular pode ser tratada pela teoria das perturbações dependentes do tempo. Os graus internos moleculares são tratados quanticamente.

Para o caso de gases pesados, como OCS , N_2 , 0_2 , NH_3 , etc, a temperaturas altas, o tratamento clássico do espalhamento é razoável, pois o “range” da força molecular, tão importante no alargamento da linha no limite de validade da Teoria da Integral de Fourier, é muitas vezes maior do que o pacote de onda associado à molécula colidente, isto é, quando $b_{min} >> \bar{\lambda}$, em que b_{min} é a distância mínima de aproximação da colisão e $\bar{\lambda} = \hbar/p$ é o comprimento de onda da molécula colidente [Massey e Burhop (1952)].

Os trabalhos de Foley (1946), Bloom e Margenau (1953), Mizushima (1946) e Anderson (1949) foram apresentados de uma maneira muito clara por Tsao e Curnutte (1962), de que brevemente faremos um retrospecto.

Com efeito, Tsao e Curnutte (1962), supondo trajetória clássica para as moléculas colidentes, assumem o seguinte Hamiltoniano:

$$H = H_1 + H_2 + H_c(t) + H_R + H_{1R}, \qquad (2.3.2.1)$$

em que H_1 e H_2 são os Hamiltonianos livres das moléculas 1 (emissora) e 2 (perturbadora), $H_c(t)$ é o Hamiltoniano da interação molecular colisional, H_R é o Hamiltoniano livre do campo de radiação incidente e H_{1R} é o Hamiltoniano da interação entre a molécula emissora e o fóton incidente. Calculando quanticamente a probabilidade de transição na aproximação de dipolo e usando o ***formalismo da segunda quantização*** [Sakurai (1967)] obtém-se para o coeficiente de absorção – potência absorvida – a expressão:

$$\alpha = 2\,\omega\,\mathrm{Re}\int_0^\infty d\tau\,\exp(-i\omega_k\tau)\,\mathrm{Tr}\left[\rho_o\,d_z\,U_m^{-1}(\tau)\,d_z\,U_m(\tau)\right]_{Av} \tag{2.3.2.2}$$

em que:

ω = freqüência do fóton absorvido.

ρ_o = matriz densidade de estados não perturbados.

d_z = componente na direção do campo de radiação do momento de dipolo.

U_m = operador de evolução temporal associado ao Hamiltoniano:

$$H = H_1 + H_2 + H_c(t)$$

$$i\hbar\,\frac{dU_m(t)}{dt} = H_m U_m, \qquad U_m\,(0) = 1$$

e que satisfaz a equação.

A_v = indica uma média sobre as várias trajetórias das moléculas perturbadoras.

Anderson (1949), em seu trabalho, considera as colisões ***adiabáticas*** – aquelas que provocam apenas mudança de fase – e as ***diabáticas*** ou ***fortes*** – aquelas que são capazes de provocar transições internas. O autor propõe um modelo para a colisão diabática (forte): esta ocorre quando a colisão se efetua abaixo de um certo parâmetro de impacto crítico - b_o [Cattani (1968)]. Tsao e Curnutte (1962), ao levarem em consideração tanto as colisões ressonantes quanto as não-ressonantes, generalizaram o trabalho de Anderson (1949), pois este não havia considerado as não-ressonantes. Assim, segundo Tsao e Curnutte (1962), o alargamento e o deslocamento de uma linha espectral são a parte real e a imaginária da seção de choque:

$$\sigma = \int_0^\infty 2\pi b \, S(b) \, db \ , \qquad (2.3.2.4)$$

em que b é o parâmetro de impacto e $S(b)$ é uma soma sobre os números quânticos das moléculas emissora e perturbadora para cada b. A forma de $S(b)$ pode ser vista, por exemplo, em Cattani (1968).

Anderson (1949) utiliza a ***aproximação de impacto***, segundo a qual o tempo de colisão é muito menor do que o intervalo entre colisões, que é considerado sempre entre duas moléculas; além disso, entre duas colisões sucessivas a molécula colidente é considerada livre. Ele ainda considera trajetórias retilíneas para as moléculas colidentes, justificando estas trajetórias por considerar fracas as colisões que se processam com parâmetro de impacto $b > b_o$.

Referências – C2

Anderson, P. W. 1949. *Physical Review* **76**, p. 647.

Bleaney, B. and Loubser, H. N. 1948. *Nature* **161**, p. 522L.

Bloom, S. and Margenau, M. 1953. *Physical Review* **90**, p. 791.

Cattani, M. 1968. **Tese de Doutoramento**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Ch´en, S. and Takeo, M. 1957. *Review of Modern Physics* **29**, p. 20.

Debye, P. 1945. **Polar Molecules**, Dover Publications, Inc.

Foley, H. M. 1946. *Physical Review* **69**, p. 616.

Karplus, R. and Schwinger, J. 1948. *Physical Review* **73**, p. 1020.

Lenz, W. 1933. *Physikalische Zeitschrift* **80**, p. 423.

Lindholm, E. 1942. *Arkiv für Matematik, Astronomie och Fysik* **B28**, p. 1.

Lorentz, H. A. 1906. *Koninklijke Akademie von Wetenschappen te Amsterdam Proceedings* **8**, p. 591.

Massey, H. S. and Burhop, E. H. S. 1952. **Electronic and Ionic Impact Phenomena**, Oxford Clarendon Press.

Mizushima, M. 1946. *Physical Review* **74**, p. 705.

Reinsberg, C. 1938. *Physikalische Zeitschrift* **111**, p. 95.

Sakurai, J. J. 1967. **Advanced Quantum Mechanics**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Townes, C. H. and Schawlow, A. L. 1955. **Microwave Spectroscopy**, McGraw-Hill Book Company, Inc.

Tsao, C. J. and Curnutte, B. 1962. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **2**, p. 41.

Van Vleck, J. H. and Weisskopf, V. F. 1945. *Review of Modern Physics* **17**, p. 227.

Weisskopf, V. F. 1933. *Physikalische Zeitschrift* **34**, p. 1.

CAPÍTULO 3

TEORIAS SEMICLÁSSICA E QUÂNTICA DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO PROVOCADOS POR ELÉTRONS E ÍONS

3.1 Teoria Geral da Forma de Linhas Devido a Colisões

Segundo a Eletrodinâmica Quântica [Tsao e Curnutte (1962)], um sistema quântico emite ou absorve radiação segundo a lei:

$$P(\omega) = \frac{4\omega^4}{3c^3}\, n_+(\omega)\, F(\omega)\,, \qquad (3.1.1a)$$

com:

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi T}\left| \int_0^T dt\, \exp\,(i\omega t)\, \langle \psi_f(t)\, |\vec{d}|\, \psi_i(t) \rangle \right|^2 , \qquad (3.1.1b)$$

em que:

$P(\omega)\, d\omega$ é a potência emitida ou absorvida com freqüência entre ω e $\omega + d\omega$;

$<\psi_f(t)\,|$ e $<\psi_i(t)\,|$ são os estados final e inicial do sistema (moléculas emissoras, colidentes e o fóton emitido);

$\vec{d}$ é o momento de dipolo do sistema;

$$n_+(\omega) = \begin{cases} 1 + N(\omega) \,, \\ N(\omega) \,, \end{cases}$$

sendo $N(\omega)$ o número de fótons com freqüência entre ω e $\omega + d\omega$ da radiação incidente. A primeira expressão ocorre para o caso de emissão e a segunda, para o caso de absorção.

Ao tratar de um sistema com muitas partículas a uma dada temperatura T, a ***forma da linha*** $F(\omega)$ é mais complicada que a expressão (3.1.1b), pois temos de somar sobre todos os estados finais, e fazer uma média sobre os estados iniciais das moléculas emissoras, fazer uma média sobre os estados internos e sobre todos os possíveis movimentos das moléculas perturbadoras (estas duas últimas médias indicaremos por Av.).

Quando a média Av. indicada acima é calculada classicamente (os graus de liberdade translacionais das moléculas emissoras e perturbadoras são tratados classicamente, isto é, elas descrevem trajetórias retilíneas), obtemos o resultado da **Teoria Semiclássica da Integral de Fourier** (TSCIF), desenvolvida fundamentalmente nos trabalhos de Lindholm (1942), Foley (1946) e generalizada por Anderson (1949), ao incluir as colisões fortes (diabáticas). Aliás, um excelente artigo de revisão sobre a TSCIF foi apresentado por Ch'en e Takeo (1957).

Como eram insatisfatórias as previsões de deslocamento de linhas, feitas na teoria de Anderson (1949), um tratamento completamente quântico do problema se tornava necessário, o que foi feito por Baranger (1958), Kolb e Griem (1958), Fano (1963) e Di Giacomo (1964), calculando quanticamente a média Av. Porém, nenhum deles considera explicitamente o tipo de interação (dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, etc) entre as moléculas colidentes e emissoras, como também não são consideradas as colisões fortes.

Em vista do exposto acima, Cattani (1968a; 1970a-d) usou um formalismo quântico no qual considerou explicitamente

as interações moleculares, expandiu a matriz S de espalhamento até ***segunda ordem de Born*** e tratou adequadamente as colisões "fortes" e "fracas". Desse modo, mostrou como poderiam ser obtidos o deslocamento e o alargamento de linhas espectrais na região de microondas, infravermelho longínquo, infravermelho próximo, e óptica.

Agora passamos a expor a Teoria Quântica baseados em Baranger (1958) e Cattani (1968a, 1970a-d). Vamos partir da expressão (3.1.1b) e reescrevê-la na seguinte forma:

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi T}\int_0^T dt\int_0^T dt' \exp\left[i\omega(t-t')\right]\phi(t,t') \ , \qquad (3.1.2a)$$

em que:

$$\phi(t,t') = \sum_{if} \rho_{ii}\left[\left\langle\psi_i(t')\,|\vec{d}|\,\psi_f(t')\right\rangle . \left\langle\psi_f(t)|\vec{d}|\,\psi_i(t)\right\rangle\right]_{Av} \ , \qquad (3.1.2b)$$

pois $\vec{d}$ é um ***operador Hermitiano***. A função $\phi(t,t')$ é chamada ***Time Correlaction Function*** ("Função de Correlação Temporal").

Para uma ***linha isolada***, bastará considerar os estados inicial e final apropriados sem fazer a soma em if. No caso de linhas que se superpõem, fazemos a soma em if sobre estes estados.

Definindo $s = t - t'$ e levando em conta que os tempos de interação intermoleculares são muito curtos comparados com

os tempos de observação (T), as expressões (3.1.2a,b) ficarão (Baranger, 1958):

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega s)\, \phi(s)\, ds \quad , \qquad (3.1.3a)$$

com:

$$\phi(s) = \sum \rho_{ii} \left[\langle \psi_i(0)\, |\vec{d}|\, \psi_f(0) \rangle \, . \, \langle \psi_f(t) |\vec{d}| \psi_i(s) \rangle \right] \quad . \qquad (3.1.3b)$$

Introduzindo agora o operador evolução T(s) definido por:

$$T(s)|\,\psi(0)> = |\,\psi(a)>, \qquad (3.1.4)$$

e considerando que [Cattani (1968b)]:

$$\sum_f \left| \, \psi_f(0) \rangle \langle \psi_f(0) \right| = 1 \ , \qquad \rho_{ii} = \delta_{ij} \ \rho_{ij} \ ,$$

então:

$$\phi\,(s) = \mathrm{Tr} \left[\vec{d}\ T^{+}(s)\ \vec{d}\ T(s)\ \rho \right]_{Av} \quad , \qquad (3.1.5)$$

em que (+) indica Hermitiano conjugado.

Como F(ω) é real, então $\phi(-s) = \phi^*(s)$, em que (*) indica complexo conjugado, e portanto:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ \int_0^\infty \exp(i\omega s)\, \phi(s)\, ds \right\}. \qquad (3.1.6)$$

Vê-se pela expressão (3.1.6) que a forma da linha espectral é obtida através da ***transformada de Fourier*** da ***Função de Correlação Dipolo-Dipolo***.

Para calcularmos a função de correlação $\phi(s)$, vamos considerar o caso de emissão, ou seja, aquele em que o estado de energia mais baixo é o estado final. Como em geral o estado de menor energia é menos polarizável (menos perturbável), iremos tratar apenas com um estado perturbável, o inicial, ficando o estado final com energia bem definida (estacionária). Esta situação é denominada por Baranger (1958) de **Caso de Um Estado** ("One-State Case"). Ele trata também, em seu trabalho, o caso em que os dois estados são perturbados ("Two-State Case").

Assim, calculando explicitamente o traço indicado na expressão (3.1.5), resultará:

$$\phi(s) = \sum \sum \Big[\langle \psi_i | \vec{d} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | T^+(s) | \psi_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha | \vec{d} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | T(s) | \psi_\Omega \rangle \times$$

$$\times \langle \psi_\Omega | \rho | \psi_f \rangle \Big]_{Av} \qquad (3.1.7)$$

Como o estado final é bem definido, isto é:

$$T(s)\, |\, \psi_f\rangle \;=\; \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\, E_f\; s\right) |\;\; \psi_f\rangle\,, \tag{3.1.8}$$

então:

$$\phi\,(s) \;=\; \mathrm{Tr}\left[\, DT(s)\,\rho\,\right]_{Av}\,, \tag{3.1.9a}$$

em que:

$$D = \left[\vec{d}\,|\,\psi_f\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\, E_f\; s\right) \langle\psi_f\,|\right]. \tag{3.1.9b}$$

Se o estado final for degenerado, e se a energia do estado final – E_f – é tomada como origem das energias, virá:

$$D = \sum_{\alpha} \vec{d}\,|\,\psi_{f\alpha}\rangle\,.\,\langle\psi_{f\alpha}\,|\,\vec{d}\;\;. \tag{3.1.10}$$

Usando a ***aproximação de impacto*** em que a matriz densidade é independente do tempo [Baranger (1958), Cattani, (1968b)], teremos:

$$\phi\,(s) \;=\; \mathrm{Tr}\left[\, D\; T_{Av}(s)\,\rho\,\right]. \tag{3.1.11}$$

Calculemos, portanto, $T_{Av}(s)$. Inicialmente, tomemos a **equação de Schrödinger**:

$$i\hbar\, \frac{d}{ds}\, |\psi(s)\rangle = H\, |\psi(s)\rangle = \left(H_o + V_T(s)\right) |\psi(s)\rangle\,, \tag{3.1.12}$$

em que V_T é o Hamiltoniano de interação molécula emissora-perturbadora e H_o o da molécula não-perturbadora.

Sendo:

$$T(s)\,|\psi(0)\rangle = |\psi(s)\rangle \quad \rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{ds} T(s) = \left[H_o + V_T(s)\right] T(s) \ . \tag{3.1.13a,b}$$

Usando a representação de interação, ou seja:

$$T(s) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\ H_o\, s\right)\ U(s) \ , \tag{3.1.14}$$

teremos:

$$i\hbar \frac{d}{ds} U(s) = V_T^{'}(s)\ \ U(s) \ , \tag{3.1.15a}$$

em que:

$$V_T^{'}(s) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\ H_o\, s\right)\ V_T(s)\ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\ H_o\, s\right) \ . \tag{3.1.15b}$$

Formalmente, a solução desta equação diferencial [Bloom e Margenau (1953), Merzbacher (1961), Davydov (1968)] é dada por:

$$U(s) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^s V_T^{'}(t)\ \ U(t)\ \ dt = \Im\ \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^s V_T^{'}(t)\ \ dt\right] , \tag{3.1.16}$$

em que $\Im$ é o **operador de Dyson** ou **operador de ordenação temporal** [Dyson (1949)]. A interação $V_T^{'}(t)$ é uma soma de interações $V_1^{'}(t)$, $V_2^{'}(t)$. ... . $V_N^{'}(t)$ devido às N moléculas perturbadoras.

Portanto:

$$U(s) = \Im \, \exp\left\{- \frac{i}{\hbar} \int_0^s \left[V_1^{'}(t) + V_2^{'}(t) + \ldots + V_N^{'}(t)\right] dt\right\} \, , \tag{3.1.17}$$

então:

$$U_{AV}(s) = \Im \, \left\{\left[\exp\left(- \frac{i}{\hbar} \int_0^s V^{'}(t) \, dt\right)\right]_{Av}\right\}^N \, . \tag{3.1.18}$$

A expressão (3.1.18) é extremamente complicada, pois se trata de calcular a potência N-ésima de um operador, tendo ainda um “entanglement” [Feynman (1951)] produzido pelo **operador de Dyson**. Portanto, para realizar essa potência, Baranger (1958) usa a ***aproximação de impacto***, que veremos agora com detalhes.

a) o tempo livre médio entre colisões – s – é muito maior do que o tempo de colisão – τ_c – isto é: $s >> \tau_c$;

b) a molécula emissora colide com as perturbadoras obedecendo a uma seqüência temporal e com uma de cada vez, isto é, através de colisões binárias.

c) na maior parte do tempo a molécula emissora é tomada como livre, ou seja, sem interagir com as outras. Durante a colisão sua função de onda é perturbada pela colisão e é determinada pela matriz – S – de colisão. Desse modo:

$$|\psi_i^+\rangle = S_1\ |\psi_i\rangle\ ;\ |\psi_i^{++}\rangle = S_2\ |\psi_i^+\rangle = (S_2 S_1)\ |\ \psi_i\rangle\ ,$$

e assim sucessivamente, em que $|\psi_i\rangle$ é a função de onda da molécula i-ésima antes da primeira colisão e $|\psi_i^+\rangle$ sua função de onda após a primeira colisão, etc..

d) a mudança na função de onda ocorre de um modo substancial após um número muito grande de colisões.

e) a energia cinética das moléculas perturbadoras deve ser muito maior do que as perturbações causadas pelas colisões.

Pode-se mostrar que [Baranger (1958), Cattani (1968a)] para estar satisfeita a ***aproximação de impacto*** devemos ter:

$$\sigma^{3/2} << 1/n^{(2)} \quad \text{ou} \quad \sigma\ \bar{v}\ T_c << 1/n^{(2)}\ ,$$

em que σ é a secção de choque de colisão, $n^{(2)}$ a densidade de moléculas perturbadoras, $\bar{v}$ a velocidade relativa média entre as moléculas colidentes e T_c o tempo de colisão.

Usando-se a ***aproximação de impacto*** referida acima, a expressão (3.1.18) torna-se:

$$U_{AV}(s) = \left\{ \left[\Im \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^s V'(t)\, dt \right) \right]_{Av} \right\}^N . \qquad (3.1.19)$$

Considerando:

$$S_j(0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^s V_j'(t)\, dt \right) , \qquad (3.1.20)$$

e a matriz de colisão – **matriz S** – para a j-ésima colisão ocorrendo no instante t = 0, então:

$$U_{Av}(s) = \left[S(t_N)\; S(t_{N-1})\; \ldots\ldots S(t_2)\; S(t_1) \right]_{Av} , \qquad (3.1.21)$$

em que $t_1 = 0$, ... , $t_N = s$ e N é o número de colisões ocorrendo entre 0 e s.

Se a colisão no intervalo $0 \rightarrow s$ ocorrer no instante t, teremos, usando a **representação de Heisenberg**:

$$S_j(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^s H_o\; t \right) \cdot S_j(0) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^s H_o\; t \right) , \qquad (3.1.22)$$

com $0 < t < s$.

Como na ***aproximação de impacto*** a grande maioria das colisões é “fraca”, podemos escrever que:

$$S_i(t) = 1 + f_i \qquad (3.1.23a)$$

em que f_i, que é o termo devido à colisão, é muito menor que 1 ($f_i << 1$). Assim:

$$f_i = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_0^s H_o\ t\right) S_i(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^s H_o\ t\right) - 1\ . \qquad (3.1.23b)$$

Classicamente, a probabilidade de uma colisão com um único perturbador no intervalo representado por t e t + dt é:

$$N^{-1}\ dt\ d\nu\ ,$$

em que N é o número de moléculas perturbadoras do sistema e ν indica todos os possíveis tipos de colisões, isto é, todos os possíveis valores para parâmetro de impacto, energias translacionais das moléculas colidentes e estados internos das perturbadoras.

Quanticamente, levaríamos em conta todos os possíveis estados translacionais das moléculas colidentes e todos os possíveis estados internos das perturbadoras.

A matriz S para todos os tipos de colisão e para todos os instantes, no intervalo 0 → s, será dada por:

$$\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^s V'(t)\ dt\right)\right]_{Av} =$$

$$= \left\{1 + \int_0^s\!\!\int N^{-1}\,dt\,d\nu \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} H_o\, t\right) S(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^s H_o\, t\right) - 1\right]\right\} =$$

$$= \left\{1 + N^{-1}\int_0^s dt\ \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_o\, t\right)\left[\int (S-1)\,d\nu\right]\exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_o\, t\right)\right\}.$$

Chamando:

$$\mathsf{H} = -\frac{i}{\hbar}\int (1 - S)\,d\nu\ , \qquad (3.1.24a)$$

$$\mathsf{H}'(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_o\, t\right)\mathsf{H}\exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_o\, t\right), \qquad (3.1.24b)$$

teremos:

$$\left[\exp\left(-\frac{i}{k}\int_0^s V'(t)dt\right)\right]_{Av} = \left\{1 - \frac{i}{\hbar} N^{-1}\int_o^s \mathsf{H}'(t)\,dt\right\}\ , \qquad (3.1.25)$$

e, portanto:

$$U_{Av}(s) = \Im\left[1 - \frac{i}{\hbar} N^{-1}\int_o^s \mathsf{H}'(t)\,dt\right]^N . \qquad (3.1.26)$$

Quando N >> 1 , $\exp(x) \cong \left(1 + \frac{x}{N}\right)^N$, então a expressão (3.1.26), torna-se:

$$U_{Av}(s) = \Im\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_o^s \mathsf{H}'(t)\,dt\right)\right], \qquad (3.1.27)$$

e:

$$T_{Av}(s) = \Im\,\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left\{\int_o^s \left(H_o + \mathsf{H}(t)\right) dt\right\}\right]. \qquad (3.1.28)$$

Se:

$$T_{Av}(s) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(H_o + \mathsf{H}\right)s\right] \;\rightarrow$$

$$i\hbar\,\frac{d}{ds}\,T_{Av}(S) = \left(H_o + \mathsf{H}\right) T_{Av}(S)\;, \qquad (3.1.29a,b)$$

cuja solução é [Merzbacher (1961), Davydov 1968)]:

$$T_{Av}(s) = \Im\,\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_o^s \left[H_o + \mathsf{H}'(t)\right] dt\right\}, \qquad (3.1.30a)$$

portanto:

$$T_{Av}(s) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(H_o + \mathsf{H}\right) s\right]. \qquad (3.1.30b)$$

Obtido $T_{Av}(s)$, vamos agora calcular o perfil da linha para o caso de um estado. Segundo as expressões (3.1.5) e (3.1.6), temos:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty \exp(i\omega s) \operatorname{Tr}\left[D\, T_{Av}(s)\, \rho\right] ds . \qquad (3.1.31)$$

Como conseqüência da ***aproximação de impacto*** [Cattani (1968b)]:

$$\rho(s) \cong \rho_o$$

então:

$$\pi T\, \rho_o^{-1} F(\omega) = \operatorname{Re} \int_0^\infty \exp(i\omega s) \operatorname{Tr}\left[D \exp\left\{ -\frac{i}{\hbar} \left(H_o + \mathsf{H} \right) s \right\} \right] ds . \qquad (3.1.32)$$

Lembrando que D, H_o e H não dependem de s, a integração indicada acima resultará:

$$\pi T \rho_o^{-1} F(\omega) = \operatorname{Re}\left[Tr\left\{ iD(\omega - H_o/\hbar - \mathsf{H}/\hbar)^{-1} \right\} \right] =$$

$$= -\operatorname{Im} Tr\left[D(\omega - H_o/\hbar - \mathsf{H}/\hbar)^{-1} \right]. \qquad (3.1.33)$$

Introduzindo agora os auto-estados do operador H_o + H , ou seja:

$$\frac{1}{\hbar}\,(H_o + \mathrm{H})\,|\,\phi_i\rangle = (\omega_i - i\,w_i)\,|\,\phi_i\rangle\;,$$

com $w_i > 0$. Como H não é Hermitiano, então os estados $|\,\phi_i\rangle$ não são ortogonais. Desse modo, vamos então introduzir um outro conjunto de estados $|\,\psi_j\rangle$ tal que:

$$\langle\psi_j\,|\,\phi_i\rangle = \delta_{ji}\;\;,\;\;\text{com}\;\sum_i |\,\phi_i\rangle\,\langle\psi_i|\,=1\;\;.$$

Assim, a expressão (3.1.33) torna-se:

$$\pi T\rho_o^{-1}F(\omega) = -\,\mathrm{Im}\sum_i\left\langle\psi_i\left|D(\omega - H_o/\hbar - \mathrm{H}/\,\hbar)^{-1}\right|\phi_i\right\rangle =$$

$$= -\,\mathrm{Im}\sum_i(\omega - \omega_i + iw_i)^{-1}\left\langle\psi_i\left|D\right|\phi_i\right\rangle =$$

$$= -\,\mathrm{Im}\sum_i\frac{(\omega - \omega_i - iw_i)}{(\omega - \omega_i)^2 + w_i^2}\left\langle\psi_i\left|D\right|\phi_i\right\rangle. \qquad (3.1.34)$$

Fazendo:

$$\langle\psi_i|\,D\,|\phi_i\rangle = A + i\,B\,,$$

teremos:

$$\pi T \rho_o^{-1} F(\omega) = \sum_i \frac{w_i}{(\omega - \omega_i)^2 + w_i^2} \mathrm{Re}\langle \psi_i | D | \phi_i \rangle \; -$$

$$- \; \frac{\omega - \omega_i}{(\omega - \omega_i)^2 + w_i^2} \mathrm{Im}\langle \psi_i | D | \phi_i \rangle \, . \qquad (3.1.35)$$

Vê-se pela expressão (3.1.35) que o perfil de linhas superpostas ("overlapping lines") não é composto somente de linhas Lorentzianas. Há, também, alguns termos assimétricos.

O trabalho de Baranger (1958) nos dá apenas a forma analítica da linha. Ele chega aos resultados de Anderson (1949) e aos da **Teoria da Integral de Fourier** efetuando algumas simplificações em seu resultado formal. Vejamos então como fazer isso.

Tomemos uma representação em que o operador H_o é diagonal, isto é:

$$H_o \mid \psi_i\rangle = E_i \mid \psi_i\rangle \, .$$

No caso em que podemos considerar $\mathcal{H}$ perturbativamente e levar em conta somente o termo em primeira ordem, obtemos os resultados de Anderson (1949) para o caso de não-superposição:

$$\langle \psi_\alpha \mid \mathcal{H} \mid \psi_i\rangle = \langle \psi_i \mid \mathcal{H} \mid \psi_i\rangle \, \delta_{i\alpha} \, .$$

Esta consideração impõe que $\langle\psi_i | H | \psi_i\rangle$ seja pequeno comparado com o espaçamento entre os níveis atômicos. Portanto, valendo apenas para o caso de linha isolada, teremos para a expressão (3.1.35), uma vez que D é um operador Hermitiano e portanto $\mathrm{Im}\,\langle\psi_i | D | \psi_i\rangle = 0$, a seguinte forma:

$$\pi\, T\, \rho_o^{-1}\, F(\omega) = \sum_i \frac{w_i}{(\omega - \omega_i)^2 + w_i^2} \langle\psi_i | D | \psi_i\rangle . \qquad (3.1.36)$$

Sendo:

$$(\omega_i - i\, w_i) = E_i + \langle\psi_i | H | \psi_i\rangle = E_i + \mathrm{Re}\,\langle\psi_i | H | \psi_i\rangle +$$

$$+\, i\, \mathrm{Im}\,\langle\psi_i | H | \psi_i\rangle ,$$

teremos:

$$\omega_i = E_i + \mathrm{Re}\,\langle\psi_i | H | \psi_i\rangle = E_i + S_i \quad \rightarrow$$

$$S_i = \mathrm{Re}\,\langle\psi_i | H | \psi_i\rangle , \qquad (3.1.37a)$$

$$w_i = -\,\mathrm{Im}\,\langle\psi_i | H | \psi_i\rangle . \qquad (3.1.37b)$$

Portanto, a forma do espectro dada pela expressão (3.1.36) torna-se:

$$F(\omega) = \frac{\rho_o}{\pi\, T} \sum_i \frac{w_i}{(\omega - E_i - S_i)^2 + w_i^2} \langle\psi_i | D | \psi_i\rangle , \qquad (3.1.38)$$

em que S_i é o **deslocamento** e w_i a **largura** da linha isolada e Lorentziana. Esse resultado foi obtido por Anderson (1949).

Na teoria das colisões podemos sempre escrever:

$$\langle \psi_i | \, S \, | \psi_i \rangle = \alpha_i \exp \langle -i \, \phi_i \rangle ,$$

em que ϕ_i é o ***deslocamento de fase*** ("phase shift") da função de onda e $\alpha_i \leq 1$ caracteriza o tipo de colisão. Então, usando-se as expressões (3.1.24a), (3.1.37a,b), a expressão acima e considerando a ortogonalidade de $\langle \psi_i |$, virá:

$$\langle \psi_i | \, H \, | \psi_i \rangle = \left\langle \psi_i | \, - \frac{i}{\hbar} \int (1 - S) \, d\nu \, | \psi_i \right\rangle =$$

$$= \left(\frac{i}{\hbar} \int \langle \psi_i | \, S \, | \psi_i \rangle \, d\nu \right) - \frac{i}{\hbar} \int d\nu =$$

$$= \left[\frac{i}{\hbar} \int \alpha_i \exp(-i\phi_i) \, d\nu \right] - \frac{i}{\hbar} \int d\nu =$$

$$= \left[\frac{i}{\hbar} \int \alpha_i \left(\cos \phi_i - i \operatorname{sen} \phi_i \right) d\nu \right] - \frac{i}{\hbar} \int d\nu .$$

$$w_i = - \operatorname{Im} \langle \psi_i | \, H \, | \psi_i \rangle = \frac{1}{\hbar} \int (1 - \alpha_i \cos \phi_i) \, d\nu , \tag{3.1.39a}$$

$$S_i = \operatorname{Re} \langle \psi_i | \, H \, | \psi_i \rangle = \frac{1}{\hbar} \int \alpha_i \operatorname{sen} \phi_i \, d\nu . \tag{3.1.139b}$$

Se todas as colisões são elásticas, isto é: $\alpha_i = 1$, teremos:

$$S_i = \int \text{sen}\,\phi_i\,d\nu \quad e \quad w_i = \int (1 - \cos\phi_i)\,d\nu\,, \qquad (3.1.40a,b)$$

que é o resultado da **Teoria da Integral de Fourier** [Lindholm (1942), Foley (1946), etc...].

Por outro lado, se todas as colisões são inelásticas, isto é: $\alpha i = 0$, ou se ϕi é muito grande, o que implica ser $\langle \psi i | \ S \ | \psi i \rangle = \alpha i \exp(-i\phi i) \cong 0$, o deslocamento Si é nulo; este é o resultado obtido por Anderson (1949). A largura wi é igual à freqüência de colisão, que é o resultado obtido por Lorentz (1906).

A aproximação de impacto se aplica quando o alargamento for muito menor do que a energia cinética média das moléculas A mesma relação é válida para o deslocamento [Baranger (1958), Cattani (1968a)].

Di Giacomo (1964) calculou a forma de linhas espectrais partindo da hipótese de que o coeficiente de absorção γ da radiação incidente formado por partículas com momento de dipolo elétrico $\vec{d}$ (ou magnético) é dado por:

$$\gamma = (8\pi / cE_o^2)\left\{\vec{E}(t)d\vec{M} / dt\right\},$$

em que {...} indica uma média no tempo, $\vec{E}(t) = \vec{E}_o \cos(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{x})$ é o campo elétrico (magnético) incidente e $\vec{M}(t)$ é o momento de dipolo elétrico (magnético) do sistema formado pelas moléculas absorvedoras (emissoras) por unidade de volume. Ele é dado por $\vec{M}(t) = n^{(1)} < \vec{d}(t) >= n^{(1)} Tr\left\{\rho(t)\vec{d}\right\}$, em

que $n^{(1)}$ é o número de moléculas emissoras (absorvedoras) por unidade de volume e $\rho(t)$ é a matriz densidade do sistema. A evolução do estado do sistema perturbado pelo campo incidente é determinado usando a equação de evolução temporal da matriz densidade dada por $i(h/2\pi)\partial\rho/\partial t = [H, \rho(t)]$, em que H é o Hamiltoniano total do sistema formado por moléculas emissoras (1) e perturbadoras (2).

Desse modo, efetuando um cálculo relativamente extenso, Di Giacomo (1964) mostrou que a largura $\Delta\nu$ e o deslocamento S de uma linha isolada e Lorentziana são dados por:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\mathrm{Re}(\bar{H}_{if}) \quad \text{e} \quad S = \frac{1}{2\pi}\mathrm{Im}(\bar{H}_{if}), \tag{3.1.41a,b}$$

em que:

$$\bar{\mathrm{H}}_{\mathrm{if}} = \frac{n^{(2)}h^2(\beta/2\pi m)^{3/2}}{\mathrm{Tr}\left[\exp\left(-\beta h^{(2)}\right)\right]} A_{\mathrm{if}} \sum_{M_i}\sum_{M_f} C_{M_i M_f} \quad \times$$

$$\times\, \mathrm{Tr}^{(2)}\left[\exp\left(-\beta h^{(2)}\right)\right] \int d^3\vec{q}\, \exp\left(-\beta q^2/2m\right) \left\langle \vec{q}\,|\, L_{M_i M_f}\,|\,\vec{q}\right\rangle, \tag{3.1.41c}$$

$n^{(2)}$ é o número de moléculas perturbadoras por unidade de volume, $h^{(2)}$ é o operador de energia interna da molécula perturbadora, e:

$$A_{if} = \frac{3(-1)^{J_i+J_f}}{\left[(2J_i+1)(2J_f+1)\right]^{1/2}}, \qquad (3.1.41d)$$

$$C_{M_iM_f} = C\left(J_f 1\, J_i\ ;\ M_f 0\, M_f\right) . C\left(J_i 1\, J_f\ ;\ M_i 0\, M_i\right), \qquad (3.1.41e)$$

com $Tr^{(2)}$ indicando o traço que envolve os graus de liberdade interno das moléculas perturbadoras, m a massa reduzida das moléculas emissoras e perturbadoras, $\vec{q}$ o momentum linear relativo,

$$L_{M_iM_f} = 2\pi i \langle \alpha_i J_i M_i | R | \alpha_i J_i M_i \rangle \delta_{M_iM_f} - 2\pi i \langle \alpha_f J_f M_f | R^+ | \alpha_i J_i M_i \rangle \delta_{M_iM_f} -$$

$$-4\pi^2 \langle \alpha_i J_i M_i | R\delta(E_i - H_o) | \alpha_i J_i M_f \rangle \langle \alpha_f J_f M_f | R^+ | \alpha_f J_f M_i \rangle, \qquad (3.1.41f)$$

e R vem da matriz espalhamento S , isto é: $S = 1 - 2\pi i R\, \delta\, (E - H_o)$.

3.2 Alargamento e Deslocamento Devido às Colisões Eletrônicas

A expressão (3.1.36) dá a ***forma da linha*** no caso em que as colisões são tratadas segundo a ***aproximação de impacto***. Ela se aplica às linhas isoladas com apenas um estado perturbado. Griem, Kolb e Shen (1959) e Griem, Baranger, Kolb e Oertel (GBKO) (1962) mostraram que esse é o caso de todas as linhas do Hélio neutro, com exceção da linha $2^3P \rightarrow 4^3D$ de

4471 Å [Berg, Ali, Lincke e Griem (1962)]. Quando as partículas perturbadoras são elétrons, o cálculo da média Av. se torna mais simples, pois os elétrons, nesse contexto, não têm graus de liberdade internos e não são consideradas mudanças de spin. Assim, o número de colisões com velocidade relativa entre v e $v + dv$ e o parâmetro de impacto entre ρ e $\rho + d\rho$ podem ser obtidos da Teoria Cinética dos Gases [Ch'en e Takeo (1957)].

$$d\nu = N\, v\, f(v)\, dv \,.\, 2\pi\, \rho\, d\rho$$

em que f (v) é a ***distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann***, e N é a densidade de elétrons.

Nesse caso, as expressões para a semilargura ($\Delta\nu$) e para o deslocamento (S) (em unidades de freqüência linear) de uma linha isolada e Lorentziana, em estados de energia não degenerados $|\,\psi >$, tornam-se:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2}\,\mathrm{Re}\,\left(\bar{H}\right), \qquad (3.2.1)$$

$$S = \frac{1}{2}\,\mathrm{Im}\,\left(\bar{H}\right), \qquad (3.2.2)$$

com:

$$\bar{H} = N^{(2)} \int v\, f(v)\, dv \int 2\pi\, \rho\, d\rho \left\{ < \psi_I \,|\, 1 - S_I \,|\, \psi_I > \right\}, \qquad (3.2.3)$$

em que { } indica uma média sobre todas as possíveis direções do elétron incidente. A expressão de $\bar{H}$ para o caso em que os dois estados são perturbados pode ser vista em Baranger (1958) e Cattani (1972, 1973).

A matriz S é geralmente calculada [Griem, Kolb e Shen (1959), Lewis (1961), GBKO (1962), Griem (1962a)] usando a interação dipolar em ***segunda ordem de Born*** e trajetória retilínea para os elétrons. Assim:

$$<\psi_I | S_I - 1 | \psi_I> = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt <\psi_I | V(t) | \psi_I> -$$

$$-\frac{i}{\hbar}\sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_2} dt_2 \; \exp\left[i\left(\omega_{nI} t_1 + \omega_{nI} t_2\right)\right] \times$$

$$\times <\psi_I | V(t_1) | \psi_n> . <\psi_n | V(t_2) | \psi_I> , \qquad (3.2.4a)$$

com:

$$V(t) = \frac{e^2 \, \vec{r}.\left(\vec{\rho} + \vec{v}\, t\right)}{\left(\rho^2 + v^2 t^2\right)^{3/2}}, \qquad (3.2.4b)$$

em que $\vec{r}$ é o vetor posição do elétron atômico; $\vec{\rho}$ e $\vec{v}$ o parâmetro de impacto e a velocidade, respectivamente, do elétron colidente.

Sendo o estado $| \psi_I >$ de paridade bem definida, o primeiro termo da expressão (3.2.4a) é nulo. No cálculo do segundo termo, a média em todas as direções das componentes de $\vec{v}$ e de $\vec{\rho}$ e termos do tipo $\rho_x\rho_y$ também é nula, bem como termos da forma $v_x v_y$ não contribuem à integral, pois eles estão multiplicados por funções ímpares de t. Para uma distribuição isotrópica de elétrons, os termos $\left\{\rho_i^2\right\}$ e $\left\{v_i^2\right\}$ (i = x,y,z) podem ser substituídos por $\rho^2/3$ e $v^2/3$, respectivamente. Com

essas simplificações, e chamando $z_{In} = \omega_{In}\rho/v$ e $x = vt/\rho$, teremos:

$$\{<\psi_I|S_I-1|\psi_I>\} = -\frac{1}{3}\left(\frac{e^2}{\rho\hbar v}\right)^2 \sum_n \sum_\sigma \{<\psi_I|r_\sigma|\psi_n>.<\psi_I|r_\sigma|\psi_n>\} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{x_1} dx_2 \; \exp\left[i\, z_{In}(x_1 - x_2)\right] . \frac{1 + x_1 x_2}{\left(1+x_1^2\right)^{3/2} . \left(1+x_2^2\right)^{3/2}} \; . \qquad (3.2.5)$$

Fazendo a integração em x [GBKO (1962)] e levando o resultado em (3.2.3), resultará:

$$\bar{H} = -\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 . N \int \frac{dv}{v} f(v) \sum_n \sum_\sigma \left|\frac{<\psi_I|r_\sigma|\psi_n>}{a_0}\right|^2 \times$$

$$\times \left[a(z_{In}) + i\, b(z_{In})\right], \qquad (3.2.6)$$

em que:

$$a_o = \frac{\hbar^2}{me^2} = \text{raio de Bohr} \; ; \; a(z) = \int_z^{\infty} \frac{A(z')}{z'} dz' \; ;$$

$$b(z) = \int_z^{\infty} \frac{B(z')}{z'} dz' \; ; \; A(z) = z^2\left[K_o^2(|z|) + K_1^2(|z|)\right] \; ;$$

$$B(z) = \frac{2z}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{A(z')}{z^2 - z'^2} dz' \; ,$$

sendo $K_o(|z|)$ e $K_1(|z|)$ ***funções modificadas de segunda espécie de Bessel*** [Watson (1966)].

Para considerar o efeito das colisões fortes, usaremos o modelo de Anderson (1949). Assim:

$$\overline{H} = \overline{H}_{fracas} + \overline{H}_{fortes} ,$$

em que:

$$\overline{H}_{fracas} = -\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 \cdot N \cdot \int \frac{dv}{v} \cdot f(v) \cdot \sum_n \sum_\sigma \left| \frac{\langle \psi_I | r_\sigma | \psi_n \rangle}{a_o} \right|^2 \times$$

$$\times \left[a\left(z_{In}^{\min}\right) + ib\left(z_{In}^{\min}\right) \right], \qquad (3.2.7)$$

$$\overline{H}_{fortes} = -N \int v \, dv \, f(v) \, \pi \, \rho_{\min}^2(v) \, . \qquad (3.2.8)$$

com:

$$\rho_{\min} = \frac{v \, z_{In}^{\min}}{\omega_{In}} ,$$

representando o ***parâmetro de impacto mínimo*** ou ***raio de colisão forte***.

A determinação de ρ_{min} é uma questão muito delicada, pois esse "raio" é definido de tal modo que, para $\rho \le \rho_{min}$, o tratamento perturbativo deixa de ser válido. As aproximações usadas por GBKO (1962) e Griem (1962b), em geral [Cattani

(1973)], não são muito rigorosas e provavelmente constituem as principais fontes de erro nos cálculos semiclássicos.

No limite de altas temperaturas (altas velocidades dos elétrons), GBKO (1962) mostraram que o $\bar{H}_{fracas}$ definido pela equação (3.2.7) torna-se:

$$\bar{H}^0_{fracas} = -\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 N \int \frac{dv}{v} f(v) \sum_{\sigma}\sum_{n} | <\psi_I|r_\sigma|\psi_n> |^2 \times$$

$$\times (a_0)^{-2}.\left[\ell n\left(|z^{min}_{In}|^{-1}\right) \pm i\frac{\pi}{2}\right] , \qquad (3.2.8)$$

em que os sinais $\pm$ são os de ω_{In} e ρ_{min} é calculado por intermédio da seguinte relação:

$$| <\psi_I| S_I(\rho_{min}) - 1 |\psi_I> | \cong \frac{2}{3}\left(\frac{\hbar}{mv\rho_{min}}\right)^2 (a_0)^{-2}\times$$

$$\times \sum_{\sigma}\sum_{n} | < \psi_I|r_\sigma|\psi_n > |^2 \cong \frac{2}{3}\left(\frac{\hbar}{mv\rho_{min}}\right)^2 a^4 \cong 1 , \qquad (3.2.9)$$

em que a é o número quântico principal do estado $|\psi_I>$.

No caso de baixas temperaturas (baixas velocidades eletrônicas), as colisões são adiabáticas e o tratamento perturbativo é válido para qualquer parâmetro de impacto ρ. Nesta situação, $\bar{H}$ é dado por:

$$\bar{H} \cong \left(\frac{\pi}{2}\right)^{5/3} \frac{\Gamma(1/3)}{3^{2/3}} \left(\frac{\hbar}{m}\right)^{4/3} N\,(a_0)^{-2} < v^{1/3} > \times$$

$$\times \left(\sum_{\sigma} \sum_{n} \frac{|<\psi_I | r_\sigma | \psi_n>|^2}{\omega_{In}} \right)^{2/3} \left(1 \pm i\sqrt{3}\right). \qquad (3.2.10)$$

No caso intermediário, isto é, para temperaturas nem muito altas nem muito baixas (que ocorre na maioria dos casos analisados), uma das possíveis equações que serve para determinar ρ_{min} , pois ela satisfaz as condições limites de altas e baixas temperaturas, é dada por:

$$|<\psi_I|\, S_I(\rho_{min}) - 1\, |\psi_I>| \cong \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar}{mv\rho_{min}}\right)^2 (a_0)^{-2} \times$$

$$\times \left[\left(\sum_{\sigma} \sum_{n} |<\psi_I | r_\sigma | \psi_n>|^2 A\left(z_{In}^{min}\right)^2 \right) + \right.$$

$$+ \left(\sum_{\sigma} \sum_{n} |<\psi_I | r_\sigma | \psi_n>|^2 B\left(z_{In}^{min}\right)^2 \right)^{1/2} \cong$$

$$\cong \left| \frac{1}{2}\, \Gamma(1/3) \right|^{-3/2} \cong (3/4)^{3/2}\,, \qquad (3.2.11)$$

sendo agora $\bar{H}$ dado por:

$$\bar{H} = -N \int dv\, f(v) \left\{ \pi\, v\, \rho_{min}^2 + \frac{4}{3v} \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 . (a_0)^{-2} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{\sigma} \sum_{n} | < \psi_I | r_\sigma | \psi_n > |^2 . \left[a\left(z_{In}^{min}\right) + i\, b\left(\frac{3}{4} z_{In}^{min}\right)\right] \right\} . \qquad (3.2.12)$$

Uma outra alternativa (que é menos usada) para a determinação de ρ_{min} , que não escreveremos aqui, pode ser vista no artigo do GBKO (1962) [vide expressão (3.17), pág. 182].

No caso de altas densidades e de níveis pouco afastados, a expressão (3.2.12) tenderá a superestimar a largura e o deslocamento porque não foi considerado o efeito de ***screening de Debye***. GBKO (1962) sugerem como calcular aproximadamente apenas a largura da linha usando um resultado obtido no cálculo das linhas do hidrogênio (H). Assim:

$$\bar{H}_s = -\pi N \int v\, f(v)\, dv \left[\rho_{min}^2 + \frac{4}{3} . \frac{e^4}{h^2} . \frac{\vec{r}_a . \vec{r}_a}{v^2} . \ell n\left(\rho_D / \rho_{min}\right) \right], \qquad (3.3.13)$$

em que ρ_{min} é calculado pela expressão (3.2.9), ρ_D é o ***raio de Debye*** e $\vec{r}_a$ é o raio vetor do elétron atômico.

A expressão (3.2.13) é calculada dividindo-se as colisões consideradas [Griem, Kolb e Shen (1959)] em três tipos: ***fortes*** ($\rho < \rho_{min}$), ***fracas*** ($\rho_{min} < \rho < \rho_D$) e ***"screened"*** ($\rho > \rho_D$).

O limite mínimo de N para a aplicabilidade de (3.2.13) é definido por:

$$\rho_D = \overline{v}/\omega_{In} \ . \qquad (3.2.14)$$

Usando-se as expressões que definem o ***raio de Debye*** e a velocidade média ($\overline{v}$), tem-se:

$$N_{min} \cong m \ \omega_{In}^2 \Big/ \left(2 \ \pi^2 \ e^2\right). \qquad (3.2.15)$$

3.3 Alargamento e Deslocamento de Linhas Isoladas Devido a Íons

A Teoria Estatística ou Estática desenvolvida principalmente por Holtsmark (1919), além de Margenau (1932; 1933a,b;1935; 1951), Kulp (1932; 1933), Kuhn (1934) e Kuhn e London (1934), é freqüentemente usada para tratar a perturbação provocada pelos íons. Porém, como próximo do centro da linha essa teoria falha [Griem, Kolb e Shen (1959)], utiliza-se então uma aproximação “dinâmica” na qual são feitas duas hipóteses: (1) as perturbações dos íons não se superpõem no tempo, sendo, portanto, escalarmente aditivas, e (2) as colisões dos íons com os átomos são adiabáticas. Como usualmente as velocidades dos íons são baixas, a condição de adiabaticidade está satisfeita; por outro lado, a aditividade das perturbações dos íons é válida porque estas são pequenas, o que nos permite considerar as colisões como sendo binárias (***aproximação de impacto***).

Deste modo, o perfil $P_{íons}(\omega)$ devido aos íons (omitindo o fator numérico e o elemento de matriz de dipolo) é dado por:

$$P_{ions}(\omega) = \mathrm{Re}\left[\int_0^{\infty} dt\ \exp(i\Delta\omega t)\ \{\phi(t)\}_{Av.}\right], \qquad (3.3.1a)$$

em que:

$$\phi(t) = \exp\left[-i\sum_{j=1}^{N_i} P_j(t)\right] = \exp\left[-\sum_{j=1}^{N_i}\int_0^t \Delta\omega_j(t')\,dt'\right], \qquad (3.3.1b)$$

sendo N_i a densidade de íons e $P_j(t) = \Delta\omega_j(t')$ a mudança de fase provocada pelo j-ésimo íon. Usando a teoria de perturbações independente do tempo, o $\Delta\omega_j$ é dado por (fazendo uma média sobre os números quânticos magnéticos):

$$\Delta\omega_j = \frac{1}{3r_j^4}\left(\frac{\hbar}{ma_o}\right)^2 \sum_\sigma \sum_n \frac{1}{\omega_{In}} \mid <\psi_I | r_\sigma | \psi_n> \mid^2 = \frac{2\pi C}{r_j^4}\ , \qquad (3.3.2)$$

que nada mais é do que o ***efeito Stark Quadrático***.

Admitindo trajetórias retilíneas para os íons, isto é:

$$r_j^2 = \rho_j^2 + v^2\left(t - t_j\right)^2,$$

teremos [Smirnov (1969)]:

$$P_j(t) = \int_o^t \Delta\omega_j(t')\,dt' = 2\pi C\int_o^t \left[\rho_j^2 + v^2\left(t' - t_j\right)^2\right]^{-2} dt' =$$

$$= \frac{\pi C}{\rho_j^3 v}\left\{ tg^{-1}\left[\frac{v(t-t_j)}{\rho_j}\right] + tg^{-1}\left(\frac{vt_j}{\rho_j}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\rho_j\, v(t-t_j)}{\rho_j^2 + v^2(t-t_j)^2} + \frac{\rho_j\, v\, t_j}{\rho_j^2 + v^2\, t_j^2}\right\}. \qquad (3.3.3)$$

A média indicada na expressão (3.3.1a) é calculada exatamente como no parágrafo anterior. Admitindo que os íons deslocam-se com uma velocidade média $\overline{v}$, virá:

$$\left\{ \exp\left[-i\sum_{j=1}^{N_i} P_j(t)\right]\right\}_{Av.} = \left\{ \exp\left[-i\, P_1(t)\right]\right\}_{Av.}^{N_i} =$$

$$= \exp\left[2\pi\overline{v}\, N_i \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{o}^{\infty} \rho\, d\rho \left\{ \exp\left[-i P_1(t)\right] - 1\right\}\right] \equiv \exp\left[g\left(t,\overline{v},C\right)\right]. \qquad (3.3.4)$$

Portanto, a ***forma da linha*** será:

$$P_{ions}(\omega) = \mathrm{Re}\left\{\int_{o}^{\infty} \exp\left[i\,\Delta\omega t + g\left(t,\overline{v},C\right)\right] dt\right\}. \qquad (3.3.5)$$

3.4 Alargamento e Deslocamento de Linhas Isoladas Devido a Colisões de Elétrons e Íons

Considerando as perturbações provocadas pelos elétrons e íons como independentes, os resultados dos itens 3.2 e 3.3 permitem escrever, para linhas isoladas e com apenas um estado perturbado, o seguinte perfil:

$$P(\omega) = \text{Re} \int_{o}^{\infty} dt \exp\left[i \left(\omega - d\right) t - wt + g\left(t, \overline{v}, C\right) \right] dt \ , \tag{3.4.1}$$

em que w e d são, respectivamente, a semilargura e o deslocamento da linha devido a colisões eletrônicas [esta notação é a de GBKO (1962)].

Vamos agora introduzir as seguintes variáveis:

$$r = \rho_1/\rho_m \ ; \ \delta = w \, t_1 \ ; \ \tau = wt \ ; \ \sigma = w \, \rho_m/\overline{v} \ ;$$

$$\frac{4\pi}{3} \rho_m^3 N_i = 1 \ ; \ x = \frac{\omega - d}{w},$$

$$\alpha = \left(\frac{2\pi C}{w\rho_m^4}\right)^{3/4} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) N_i \left[\frac{1}{3}\left(\frac{\hbar}{ma_o}\right)^2 \sum_{\sigma} \sum_{n} |\langle\psi_I|r_\sigma|\psi_n\rangle|^2 \times \frac{1}{\omega_{In}.w}\right]^{3/4}, \tag{3.4.2a-g}$$

em que ρ_m é a distância média entre os íons.

Em função dessas novas variáveis, a expressão (3.4.1) tomará a forma:

$$j(x,\alpha,\sigma) = \mathrm{Re}\int_{o}^{\infty} d\tau \exp\left[\, ix\,\tau - \tau + g(\tau,\alpha,\sigma)\,\right], \qquad (3.4.3)$$

em que [usar (3.3.3) e (3.3.4)]:

$$g(\tau,\alpha,\sigma) = \frac{2}{3\sigma}\int_{o}^{\infty} r\,dr \int_{-\infty}^{\infty} d\delta \left\{ \exp\left[-i\,\alpha^{4/3}\,\frac{\sigma}{2r^{3}} \times \left(tg^{-1}\left(\frac{\tau-\delta}{r\sigma}\right) + \right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left. + \, tg^{-1}\left(\frac{\delta}{r\sigma}\right) + \frac{(\tau-\delta)\,r\sigma}{(r\sigma)^{2} + (\tau-\delta)^{2}} + \frac{\delta\, r\sigma}{(r\sigma)^{2} + \delta^{2}} \right)\right] - 1 \right\}. \qquad (3.4.4)$$

Griem (1962b) mostrou que $\Delta\nu_{total}$ e S_{total} conseguidos através do perfil reduzido $j(x,\alpha,\sigma)$ dado pela expressão (3.4.3) são essencialmente os mesmos obtidos com uma aproximação estática que leva em conta a correlação entre os íons e o ***screening de Debye*** produzido por elétrons [Mozer e Baranger (1960)]. A largura e o deslocamento totais são dados aproximadamente por:

$$\Delta\nu_{total} \cong w + 1.75\,\alpha\,(1 - 0.75)\,w \qquad (3.4.5)$$

e:

$$S_{total} = d \pm 2{,}0\,\alpha\,(1 - 0.75)\,w\,, \qquad (3.4.6)$$

em que :

$$R = \rho_m/\rho_D = 6^{1/3} \, . \, \pi^{1/6} \, . \, N_i^{1/6} \, (K_B\, T)^{-1/2} \, , \qquad (3.4.7)$$

e α é dado pela expressão (3.4.2g). O parâmetro α para diversas transições do hélio (He) está tabelado no artigo de GBKO (1962) em função de N_i e T. As equações (3.4.5) e (3.4.6) são válidas para $\alpha < 0{,}5$ e $R < 0{,}8$.

Ainda é uma questão aberta se certas discrepâncias entre perfis de linhas teóricas e experimentais (especialmente no centro de linhas de Balmer de componentes interditas de hélio neutro) são devidas ao tratamento estático dos íons. Segre e Voslamber (1974), aplicando a teoria unificada de Voslamber (1972), não encontraram nenhuma diferença apreciável entre o tratamento estático e o dinâmico [GBKO (1962) e Griem (1962b)].

Referências – C3

Anderson, P. W. 1949. *Physical Review* **76**, p. 647.

Baranger, M. 1958. *Physical Review* **111**, p. 494.

Berg, H. F., Ali, A. W., Lincke, R. and Griem, H. R. 1962. *Physical Review* **125**, p. 199.

Bloom, S. and Margenau, M. 1953. *Physical Review* **90**, p. 791.

Cattani, M. 1968a. **Tese de Doutoramento**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Cattani, M. 1968b. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **40**, p. 267.

Cattani, M. 1970a. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **42**, p. 169.

Cattani, M. 1970b. *Lettere al Nuovo Cimento* **4**, p. 421.

Cattani, M. 1970d. *Physics Letters* **A31**, p. 106.

Cattani, M. 1972. *Physics Letters* **A38**, p. 147.

Cattani, M. 1973. *Canadian Journal of Physics* **51**, p. 1388.

Ch´en, S. and Takeo, M. 1957. *Reviews of Modern Physics* **29**, p. 20.

Davydov, A. S. 1968. **Quantum Mechanics**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Di Giacomo, A. 1964. *Nuovo Cimento* **34**, p. 473.

Dyson, F. J. 1949. *Physical Review* **75**, p. 486.

Fano, U. 1963. *Physical Review* **131**, p. 259.

Feynman, R. P. 1951. *Physical Review* **84**, p. 108.

Foley, H. M. 1946. *Physical Review* **69**, p. 616.

Griem, H. R. 1962a. *Astrophysical Journal* **136**, p. 422.

Griem, H. R. 1962b. *Physical Review* **128**, p. 515.

Griem, H. R., Baranger, M., Kolb, A. C. and Oertel, G. 1962. *Physical Review* **125**, p. 177.

Griem, H. R., Kolb, A. C. and Shen, K. Y. 1959. *Physical Review* **116**, p. 4.

Holtsmark, H. 1919. *Annalen der Physik* **58**, p. 577.

Kolb, A. C. and Griem, H. R. 1958. *Physical Review* **111**, p. 514.

Kuhn, H. 1934. *Philosophical Magazine* **18**, p. 987.

Kuhn, H. and London, F. 1934. *Philosophical Magazine* **18**, p. 983.

Kulp, M. 1932. *Zeitschrift für Physik* **79**, p. 495.

Kulp, M. 1933. *Zeitschrift für Physik* **87**, p. 245.

Lewis, M. 1961. *Physical Review* **121**, p. 501.

Lindholm, E. 1942. *Arkiv für Matematik, Astronomie och Fysik* **B28**, p. 1.

Lorentz, H. A. 1906. *Koninklijke Akademie von Wetenschappen te Amsterdam Proceedings* **8**, p. 591.

Margenau, H. 1932. *Physical Review* **40**, p. 387.

Margenau, H. 1933a. *Physical Review* **43**, p. 129.

Margenau, H. 1933b. *Physical Review* **44**, p. 931.

Margenau, H. 1935. *Physical Review* **48**, p. 755.

Margenau, H. 1951. *Physical Review* **82**, p. 156.

Merzbacher, E. 1961. **Quantum Mechanics**, John Wiley and Sons.

Mozer, B. and Baranger, M. 1960. *Physical Review* **118**, p. 626.

Segre, E. R. A. and Voslamber, D. 1974. *Physics Letters* **A46**, p. 397.

Smirnov, V. 1969. **Cours de Mathématiques Supérieures**, Tome I. Éditions Mir.

Tsao, C. J. and Curnutte, B. 1962. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **2**, p. 41.

Voslamber, D. 1972. *Zeitschrift für Naturforschung* **A27**, p. 1783.

Watson, G. N. 1966. **A Treatise on the Theory of Bessel Functions**, Cambridge University Press.

CAPÍTULO 4

TEORIA QUÂNTICA DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS ATÔMICAS PROVOCADOS POR COLISÕES DE ELÉTRONS RÁPIDOS

4.1 Introdução

Vimos no Capítulo 3 como se calcula o alargamento e o deslocamento de linhas espectrais atômicas, devido a colisões eletrônicas, quando as trajetórias dos elétrons perturbadores são consideradas classicamente.

Veremos agora como calcular, com um formalismo puramente quântico, o alargamento e o deslocamento de uma linha atômica provocados por colisões eletrônicas. Assim, segundo Bassalo e Cattani (1972, 1974) e Bassalo (1973), a semi-largura $\Delta\nu_e$ e o deslocamento S_e de uma linha isolada Lorentziana são dados, no caso de estados de energia não degenerados ($|\psi>$), por:

$$\Delta\nu_e = \frac{1}{2\pi}\mathrm{Re}(\bar{H}_{IF}), \qquad (4.1.1)$$

$$S_e = -\frac{1}{2\pi}\mathrm{Im}(\bar{H}_{IF}), \qquad (4.1.2)$$

em que os índices I e F se referem aos estados inicial e final, respectivamente, e:

$$\bar{\mathrm{H}}_{\mathrm{IF}} = \mathrm{N}\,\mathrm{h}^2\left(\frac{\beta}{2\pi\mathrm{m}}\right)^{3/2}\int d^3\vec{q}\ \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) < \vec{q}\ |\mathrm{L}_{\mathrm{IF}}|\ \vec{q} > \ , \qquad (4.1.3)$$

sendo N a densidade de elétrons perturbadores, $\beta = 1/(K_B T)$, K_B é a ***constante de Boltzmann***, T a temperatura absoluta, m a massa reduzida do elétron e da molécula emissora, $\vec{q}$ o momentum linear relativo,

$$L_{IF} = 2\pi i \langle \psi_I | \; R \; | \psi_I \rangle - 2\pi i \langle \psi_F | \; R^+ \; | \psi_F \rangle -$$

$$- 4\pi^2 \langle \psi_I | \; R \; \delta(E_I - E_o) \; | \psi_I \rangle \langle \psi_F | \; R^+ \; | \psi_F \rangle \, , \qquad (4.1.4)$$

em que R vem da ***matriz de espalhamento*** $S = 1 - 2\pi i \, \delta(E - H_o)$.

Em muitos casos, os estados $|\psi_F\rangle$ são escritos como combinação de estados de energia degenerados $|\alpha J M\rangle$; J é o momento angular total, M sua componente z e α são outros números quânticos.

Quando os estados $|\alpha J M\rangle$ são apenas degenerados em M, L_{IF} pode ser escrita, para transições $|\alpha_I J_I\rangle \rightarrow |\alpha_F J_F\rangle$ [Cattani (1970)], como:

$$L_{IF} = A_{IF} \sum_{M_I} \sum_{M_F} C_{M_I M_F} \{ 2\pi i < \alpha_I J_I M_I | R | \alpha_I J_I M_I > \delta_{M_I M_F} -$$

$$- 2\pi i < \alpha_F J_F M_F | R^+ | \alpha_F J_F M_F > \delta_{M_I M_F} -$$

$$- 4\pi^2 < \alpha_I J_I M_I | R \, \delta(E_I - H_o) | \alpha_I J_I M_F > \times$$

$$\times < \alpha_F J_F M_F | R^+ | \alpha_F J_F M_I > \} \, , \qquad (4.1.5)$$

em que:

$$A_{IF} = 3(-1)^{J_I + J_F} / \{ (2J_I + 1)(2J_F + 1) \}^{1/2} \qquad (4.1.6a)$$

e:

$$C_{M_I M_F} = C(J_F 1 J_I \; ; M_F 0 M_F) \, . \, C(J_I 1 J_F \; ; M_I 0 M_I) \, , \qquad (4.1.6b)$$

em que A_{IF} e $C_{M_I M_F}$ foram definidos no capítulo anterior, expressões (3.1.41d) e (3.1.41e), respectivamente.

Trataremos, neste Capítulo, apenas do caso degenerado podendo o não-degenerado ser tratado de maneira similar.

4.2 Cálculo da Largura e do Deslocamento

O alargamento e o deslocamento de linhas atômicas produzidos por colisões eletrônicas são geralmente calculados [Griem, Kolb e Shen (1959), Lewis (1961) e Griem (1962a,b)] usando o método semiclássico do parâmetro de impacto em ***segunda ordem de Born*** ou usando o tratamento quântico em ***primeira ordem de Born*** [Kivel, Bloom e Margenau (1955) e Kivel (1955)].

Em 1970, Vainshtein e Vinogradov mostraram que melhores resultados para as secções de choque são obtidos quando usamos o tratamento quântico em vez do método do parâmetro de impacto, ambos em ***segunda ordem de Born***.

As limitações introduzidas pelo método do parâmetro de impacto no cálculo do alargamento e do deslocamento de linhas espectrais foram cuidadosamente analisadas no trabalho de Di Giacomo (1966).

Moiseiwitsch e O'Brien (1970) demonstraram que as secções de choque elásticas obtidas usando o tratamento quântico em ***segunda ordem de Born***, para energias do elétron diferentes de zero, são superiores às obtidas com a de ***primeira ordem de Born***, considerando-se ou não o efeito de "exchange".

Assim, previsões mais precisas das formas de linhas espectrais poderiam, em princípio, ser obtidas expandindo-se a

matriz R na expressão (4.1.4) ou (4.15) até a ***segunda ordem de Born***. Entretanto, é muito difícil dizer "a priori" quão boas seriam essas previsões, pois as limitações da aproximação de Born, em segunda ordem, não eram bem conhecidas [Holt e Moiseiwitsch (1968), Holt (1969)]. As teorias de formas de linhas, citadas acima, que existiam até a época em que desenvolvemos os nossos cálculos, usavam a ***primeira ordem de Born*** em um formalismo quântico, ou a ***segunda ordem de Born*** usando um formalismo semiclássico em que calculavam aproximadamente as colisões fortes por intermédio do método do ***parâmetro de impacto crítico*** [Anderson (1949), Griem, Kolb e Shen (1959), Griem, Baranger, Kolb e Oertel (GBKO) (1962) e Griem (1962a,b)]. Em nosso formalismo quântico não precisamos estimar os parâmetros de impacto críticos. As colisões fortes e fracas são obtidas de modo natural dentro de um tratamento completamente quântico de colisões.

Desse modo, expandindo a matriz R na equação (4.1.5) até a ***segunda ordem de Born*** e substituindo este resultado na equação (4.1.3), $\bar{H}_{IF}$ torna-se, desprezando o efeito de "exchange" entre os elétrons incidente e atômicos:

$$\bar{H}_{IF} = N\, h^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} A_{IF} \sum_{M_I} \sum_{M_F} C_{M_I M_F} \times$$

$$\times \int d^3\vec{q}\, \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \langle \vec{q}\,|\, \{ 2\pi i \,\langle \alpha_I J_I M_I |\, V \,| \alpha_I J_I M_I \rangle \delta_{M_I M_F} -$$

$$-\; 2\pi i\, \langle \alpha_F J_F M_F |\, V \,| \alpha_F J_F M_F \rangle\, \delta_{M_I M_F} +$$

$$+\; 2\pi i \left\langle \alpha_I J_I M_I |\, V \,\frac{1}{E_I - H_o + i\varepsilon}\, V \,| \alpha_I J_I M_I \right\rangle \delta_{M_I M_F} -$$

$$- 2\pi i \left\langle \alpha_F J_F M_F | \, V \, \frac{1}{E_F - H_o - i\varepsilon} \, V \, | \alpha_F J_F M_F \right\rangle \delta_{M_I M_F} -$$

$$- 4\pi^2 \left\langle \alpha_I J_I M_I | \, V \, \delta(E_I - H_o) \, | \alpha_I J_I M_F \right\rangle \left\langle \alpha_F J_F M_F | \, V \, | \alpha_F J_F M_I \right\rangle \Big\} \, |\vec{q}\rangle \, , \tag{4.2.1}$$

em que V é o potencial de interação entre o elétron e o átomo, ionizado ou neutro.

Bassalo e Cattani (1972) e Bassalo (1973) usaram para o potencial V a seguinte expressão:

$$V = \frac{Ze^2}{R} - \sum_a \frac{e^2}{|\vec{R}_a - \vec{r}_a|} \, , \tag{4.2.2}$$

em que $\vec{R}_a$ e $\vec{r}_a$ são os vetores posição do elétron incidente e do a-ésimo elétron atômico, respectivamente, e Z é a carga nuclear.

Entretanto, devido ao efeito dos íons presentes em um plasma, levaremos em conta o ***"screening" de Debye-Hückel*** [Griem, Kolb e Shen (1959), GBKO (1962) e Griem (1962a,b)]. Assim , o potencial V dado pela expressão (4.2.2) foi substituído em nossos cálculos [Bassalo e Cattani (1974)] pelo potencial V' representado por:

$$V' = Ze^2 \exp(-R/\ell_D)/R - \sum_a e^2 \exp\left\{-|\vec{R} - \vec{r}_a|/\ell_D\right\} . \left(|\vec{R} - \vec{r}_a|\right)^{-1}, \tag{4.2.3a}$$

em que ℓ_D é o ***raio de Debye-Hückel*** dado por [Jancel e Kahan (1966)]:

$$\ell_D = \left\{ K_B T \Big/ \left[4\pi \, N \, e^2 \, (1 + z) \right] \right\}^{1/2}, \qquad (4.2.3b)$$

em que K_B , T e N foram definidos anteriormente, e z é a carga iônica dos íons no plasma.

No caso em que o plasma contém somente uma espécie de íon de carga elétrica ze, a neutralidade do plasma é expressa pela relação $N_i z = N$, em que N_i é a densidade iônica.

Para a obtenção da largura e do deslocamento, seguiremos o trabalho de Bassalo e Cattani (1972) e Bassalo (1973), usando (4.2.3a,b) em vez de (4.2.2), na expressão (4.2.1). Desse modo, introduzindo os projetores:

$$\int d^3 \vec{q} \mid \vec{q} > . < \vec{q} \mid \qquad \text{e} \qquad \sum_n \mid \alpha_n J_n M_n > . < \alpha_n J_n M_n >,$$

a expressão (4.2.1) tomará a forma:

$$\bar{H}_{IF} = N \, h^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} A_{IF} \sum_{M_I} \sum_{M_F} C_{M_I M_F} \cdot \int d^3 \vec{q} \, \exp \left(- \frac{\beta \, q^2}{2m} \right) \times$$

$$\times \left\{ 2\pi i \left\langle \alpha_I J_I M_I \right| \left\langle \vec{q} \mid V' \mid \vec{q} \right\rangle \left| \alpha_I J_I M_I \right\rangle \delta_{M_I M_F} - \right.$$

$$- 2\pi i \left\langle \alpha_F J_F M_F \right| \left\langle \vec{q} \right| V' \left| \vec{q} \right\rangle \left| \alpha_F J_F M_F \right\rangle \delta_{M_I M_F} +$$

$$+ 2\pi i \, \delta_{M_I M_F} \sum_n \int d^3 \vec{q} \mid \left\langle \alpha_I J_I M_I \right| \left\langle \vec{q} \mid V' \mid \vec{q} \right\rangle \left| \alpha_n J_n M_n \right\rangle \mid^2 \times$$

$$\times\left\{P\left(\frac{2m}{q^2-\bar{q}^2+2m\Delta_{In}}\right)-i\,\pi\,\delta\left[\left(\frac{q^2-\bar{q}^2}{2m}\right)+\Delta_{In}\right]\right\}-$$

$$-\,2\pi i\,\delta_{M_IM_F}\sum_n\int d^3\vec{\bar{q}}\,\left|\left\langle\alpha_FJ_FM_F\right|\left\langle\vec{q}\right|\,V'\left|\vec{\bar{q}}\right\rangle\left|\alpha_nJ_nM_n\right\rangle\right|^2\times$$

$$\times\left\{P\left(\frac{2m}{q^2-\bar{q}^2+2m\Delta_{Fn}}\right)+i\,\pi\,\delta\left[\left(\frac{q^2-\bar{q}^2}{2m}\right)+\Delta_{Fn}\right]\right\}-$$

$$-\,4\pi^2\int d^3\vec{\bar{q}}\,\left\langle\alpha_IJ_IM_I\right|\left\langle\vec{q}\right|V'\left|\vec{\bar{q}}\right\rangle\left|\alpha_IJ_IM_I\right\rangle\times$$

$$\times\left\langle\alpha_FJ_FM_F\right|\left\langle\vec{q}\right|\,V'\left|\vec{\bar{q}}\right\rangle\left|\alpha_FJ_FM_I\right\rangle\times\,\delta\left(\frac{q^2-\bar{q}^2}{2m}\right),\tag{4.2.4}$$

em que $\Delta_{nK}=E_{\alpha_nJ_n}-E_{\alpha_KJ_K}$ (K = I ou F) é a diferença de energia entre os estados $\left|\alpha_nJ_n\right\rangle$ e $\left|\alpha_KJ_K\right\rangle$, lembrando que foi usada a seguinte expressão [Davydov (1968)]:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{x\mp i\varepsilon}=i\pi\,\delta(x)\pm P(1/x)\,.$$

Calculemos agora as contribuições dos termos de primeira e de segunda ordem.

4.2.1 Contribuições dos Termos de Primeira Ordem

Lembrando que $|\vec{q}\rangle = \exp(i\vec{q}\cdot\vec{R}/\hbar)/h^{3/2}$, o termo de primeira ordem da equação (4.2.4) torna-se:

$$2\pi i \frac{N}{h}\left(V_I - V_F\right), \qquad (4.2.1.1a)$$

em que:

$$V_I = \int d^3\vec{R}\ V_I(R) \equiv \int d^3\vec{R}\ \left\{A_{IF} \sum_{M_I} C_{M_I M_I} \langle \alpha_I J_I M_I \,|\, V' \,|\, \alpha_I J_I M_I \rangle \right\}, \qquad (4.2.1.1b)$$

$$V_F = \int d^3\vec{R}\ V_F(R) \equiv \int d^3\vec{R}\ \left\{A_{IF} \sum_{M_F} C_{M_F M_F} \langle \alpha_F J_F M_F \,|\, V' \,|\, \alpha_F J_F M_F \rangle \right\}, \qquad (4.2.1.1c)$$

com V´ definido pela equação (4.2.3a). V_I e V_F são as interações eletrostáticas do elétron incidente, espalhado em todo o espaço, com o átomo no estado I ou F, respectivamente.

Os potenciais de interação $V_I(R)$ e $V_F(R)$ são calculados exatamente apenas para átomos com um elétron. Para átomos com mais de um elétron eles só podem ser calculados aproximadamente. Moiseiwitsch e Smith (1968) dão referências de vários trabalhos, em que cálculos exatos e aproximados para $V_K(R)$ (K = I ou F) são realizados para átomos neutros ou ionizados.

Como V_I ou V_F são reais, os termos em primeira ordem em V´ contribuem apenas para o deslocamento S. Portanto, usando as equações (4.1.2) e (4.2.3a,b) teremos:

$$S^{(1)} = -\frac{N}{h}\,(\,V_I \; - \; V_F\,)\,, \qquad (4.2.1.2)$$

em que o índice (1) significa "primeira ordem".

4.2.2 Contribuições dos Termos de Segunda Ordem

Tomemos inicialmente o primeiro dos termos de segunda ordem da equação (4.2.4). Introduzindo os projetores

$$\int d^3\,\vec{\bar{q}}\,|\,\vec{\bar{q}}> \,.\, <\vec{\bar{q}}\,| \quad \text{e} \quad \sum_n |\,\alpha_n J_n M_n> \,.\, <\alpha_n J_n M_n|\;,$$

teremos:

$$2\pi i\; N\, h^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \sum_n \Big\{ A_{IF} \sum_{M_I M_n} C_{M_I M_I} \iint d^3\,\vec{q}\; d^3\,\vec{\bar{q}}\; \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \Big|<\, \alpha_I J_I M_I\,|<\vec{q}\,|\,V'\,|\,\vec{\bar{q}}\,|>\alpha_n J_n M_n>\Big|^2 \times$$

$$\times \left\{ P\left(\frac{2m}{q^2-\bar{q}^2+2m\Delta_{In}}\right) - i\pi\,\delta\left[\left(\frac{q^2-\bar{q}^2}{2m}\right) + \Delta_{In}\right]\right\}. \qquad (4.2.2.1)$$

Calculemos inicialmente:

$$< \vec{q} \,|V'|\, \vec{\bar{q}} > \; = \frac{1}{h^3} \int d^3 \vec{R} \, \exp\left(i \, \Delta\vec{q} \, . \, \vec{R}/h\right) . \left[Ze^2 \exp(-R/\ell_D)/R \; - \right.$$

$$\left. - \sum_a e^2 \exp\left(-|\vec{R} - \vec{r}_a|/\ell_D \right) \Big/ |\vec{R} - \vec{r}_a| \right] \; ,$$

(4.2.2.2)

em que $\Delta\vec{q} = \vec{q} - \vec{\bar{q}}$. Integrando em $\vec{R}$ (Apêndice C4-I), teremos:

$$< \vec{q} \,|V'|\, \vec{\bar{q}} \,|> \; = \frac{e^2}{\pi h} \frac{1}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2 \right]} . \left[Z - \sum_a \exp\left(i \, \Delta\vec{q} \, . \, \vec{r}_a/\hbar\right) \right] .$$

(4.2.2.3)

Tomando o eixo dos *z* na direção do vetor momentum transferido $\Delta\vec{q}$, virá:

$$|<\alpha_I J_I M_I|< \vec{q} \,|\, V' \,|\vec{\bar{q}} > |\alpha_n J_n M_n >|^2 = \frac{e^4}{\pi^2 h^2 \left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2 \right]^2} \times$$

$$\times \, |Z \, \delta_{In} - <\alpha_I J_I M_I| \sum_a \exp\left(i \Delta q \, . \, z_a/\hbar\right) | \, \alpha_n J_n M_n >|^2 .$$

(4.2.2.4)

Definindo o ***fator de forma*** ("form factor") $F_{In}(\Delta q)$ por:

$$F_{In}(\Delta q) = A_{IF} \sum_{M_I} C_{M_I M_I} \mid Z\delta_{In} -$$

$$- < \alpha_I J_I M_I \mid \sum_a \exp(i\Delta q \; z_a/\hbar) \mid \alpha_n J_n M_n > \mid^2 \quad .$$

(4.2.2.5)

Quando $M_I = M_F = 0$, o fator de forma $F^o_{In}(\Delta q)$ assume uma forma mais simples (Apêndice C4-II):

$$F^o_{In}(\Delta q) = \left| Z\,\delta_{In} - \langle \alpha_I J_I 0 | \sum_a \exp(i\Delta q \, . \, z_a/\hbar) \mid \alpha_n J_n 0 > \right|^2 \quad .$$

(4.2.2.6)

Usando (4.2.2.5), a equação (4.2.2.1) torna-se:

$$2\pi i \, N \, h^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} . \, \frac{e^4}{\pi^2} \, . \iint d^3 \vec{q} \; d^3 \vec{\bar{q}} \, . \, \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \times \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \times$$

$$\times \left\{ P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{In}}\right) - i\pi\,\delta\left[\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m}\right) + \Delta_{In}\right]\right\} .$$

(4.2.2.7)

A integração em $\vec{q}$ e $\vec{\bar{q}}$ dará (Apêndice C4-III):

$$2\pi i \, \frac{Ne^4}{\pi} \left(\frac{\beta^3}{2m}\right)^{1/2} \sum_n \left[S_{In}(\beta;\Delta_{In}) - i \, \frac{\sqrt{\pi}}{2} \, W_{In}(\beta;\Delta_{In}) \right] ,$$

(4.2.2.8a)

em que:

$$W_{In}(\beta;\Delta_{In}) = \exp(2\gamma_{In}) \int_o^\infty \frac{x\,dx}{\left(a^2+x^2\right)^2} F_{In}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} . x\right] \times$$

$$\times \exp\left(-\gamma_{In}^2/x^2 - x^2\right), \qquad (4.2.2.8b)$$

$$S_{In}(\beta;\Delta_{In}) = \int_o^\infty \frac{x\,dx}{\left(a^2+x^2\right)^2} F_{In}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} . x\right] . D(x,\gamma_{In}),$$

(4.2.2.8c)

com:

$$a^2 = (\hbar/\ell_D)^2 \left(\frac{\beta}{8m}\right) \; ; \; x = \left(\frac{\beta}{8m}\right)^{1/2} \Delta q \; ; \; \gamma_{In} = \frac{\beta\Delta_{In}}{4} \; ;$$

$$y = (\gamma_{In} / x) - x \;\; ; \qquad (4.2.2.9a\text{-}d)$$

$$D(y) = D(x,\gamma_{In}) = \exp\left(-y^2\right) \times \text{Erfi}(y) = \exp\left(-y^2\right) \times \int_o^y \exp\left(t^2\right) dt$$

(4.2.2.9e)

em que ***D(y)= Integral de Dawson*** [Abramowitz e Segun (1969), Tricomi (1964)].

Como o segundo termo dos termos de segunda ordem na equação (4.2.4) é formalmente igual ao primeiro, ele poderá ser escrito na forma:

$$- 2\pi i \, \frac{Ne^4}{\pi} \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} \sum_n \left[S_{Fn}(\beta;\Delta_{Fn}) + i \, \frac{\sqrt{\pi}}{2} \, W_{Fn}(\beta;\Delta_{Fn}) \right]. \tag{4.2.2.10}$$

Sendo elástico o terceiro termo da equação (4.2.4), ele simplesmente tomará a forma:

$$- \frac{Ne^4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} W_{IF}(\beta;\Delta=0) \, , \tag{4.2.2.11}$$

em que:

$$W_{IF}(\beta\,;\Delta=0) = \int_o^\infty \frac{x \, dx}{\left(a^2+x^2\right)^2} \, F_{IF}\left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} . \, x \right] . \, \exp\left(-x^2\right) , \tag{4.2.2.12}$$

com o ***fator de forma*** definido por:

$$F_{IF}\left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] = A_{IF} \sum_{M_I} \sum_{M_F} C_{M_I M_F} \, \delta_{M_I M_F} \times$$

$$\times \left[Z - \langle \alpha_I J_I M_I | \sum_a \exp\left(i\Delta q \; z_a/\hbar\right) | \alpha_I J_I M_I \rangle \right] \times$$

$$\times \left[Z - \langle \alpha_F J_F M_F | \sum_a \exp\left(i\Delta q \; z_a/\hbar\right) | \alpha_F J_F M_F \rangle \right] . \tag{4.2.2.13}$$

Quando $M_I = M_F = 0$, $F^o_{IF}(\Delta q)$ assume uma forma mais simples, dada por (Apêndice C4-II):

$$F^o_{IF}(\Delta q) = \left[Z - <\alpha_I J_I 0| \sum_a \exp(i\Delta q\ z_a/\hbar)\ |\alpha_I J_I 0> \right] \times$$

$$\times \left[Z - <\alpha_F J_F 0| \sum_a \exp(i\Delta q\ z_a/\hbar)\ |\alpha_F J_F 0> \right] =$$

$$= \left[F^o_{II}(\Delta q)\ .\ F^o_{FF}(\Delta q) \right]^{1/2}.$$

Portanto, a contribuição total de todos os termos de segunda ordem para o alargamento e o deslocamento, usando as equações (4.1.1), (4.1.2), (4.2.4), (4.2.2.8a), (4.2.2.10) e (4.2.2.11), será:

$$\Delta\nu_e^{(2)} = \frac{Ne^4}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta^3}{2m}\right)^{1/2} \left\{ \sum_n [W_{In}(\beta;\Delta_{In}) + W_{Fn}(\beta;\Delta_{Fn})] - 2W_{IF}(\beta;\Delta=0) \right\},$$

(4.2.2.15)

$$S_e^{(2)} = -\frac{Ne^4}{\pi} \left(\frac{\beta^3}{2m}\right)^{1/2} \sum_n \left[S_{In}(\beta;\Delta_{In}) - S_{Fn}(\beta;\Delta_{Fn}) \right],$$

em que o índice (2) significa “segunda ordem”.

Como apenas os termos de segunda ordem contribuem para a largura de linha, a semilargura total $\Delta\nu_e$ da linha é $\Delta\nu_e^{(2)}$, dada pela expressão (4.2.2.15).

Para obtermos o deslocamento total da linha, somamos $S_e^{(1)}$, dado pela expressão (4.2.1.2), que dá as contribuições dos termos de primeira ordem, com $S_e^{(2)}$ obtido pela expressão (4.2.2.17), que considera as contribuições dos termos de segunda ordem.

Um aspecto que precisa ser salientado é que as expressões deduzidas neste item para obter as expressões gerais para a largura e o deslocamento reproduzem as expressões equivalentes obtidas por Bassalo e Cattani (1972) e Bassalo (1973), quando se considera apenas o potencial Coulombiano (4.2.2), ou seja, quando $\rho_D \rightarrow \infty$ (a = 0). Neste caso, as expressões (4.2.2.8b-c) transformam-se, respectivamente, em:

$$W_{In}(\beta;\Delta_{In}) = \exp(2\gamma_{In}) \int_o^\infty \frac{dx}{x^3} F_{In}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} . x\right] \times \exp\left(-\gamma_{In}^2/x^2 - x^2\right), \tag{4.2.2.17a}$$

$$S_{In}(\beta;\Delta_{In}) = \int_o^\infty \frac{dx}{x^3} F_{In}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} . x\right] . D(x,\gamma_{In}),$$

e a expressão (4.2.2.12), em:

$$W_{IF}(\beta;\Delta=0) = \int_o^\infty \frac{dx}{x^3} F_{IF}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} . x\right] . \exp\left(-x^2\right). \tag{4.2.2.18}$$

Com o formalismo quântico referido acima, calculamos larguras e deslocamentos de várias linhas do íon He^+ (em Å: 3188, 3389, 3964, 4121, 4437, 4713, 5016, 5048, 5876) e

comparamos as nossas previsões com resultados experimentais [Bassalo (1975), Bassalo, Yamamoto e Cattani (1975), Bassalo e Cattani (1975), Bassalo e Cattani (1976a,b), Bassalo e Cattani (1977), Bassalo e Cattani (1978)]. No Apêndice C4-IV mostramos em detalhes somente os cálculos efetuados para estudar o caso da transição $4^3 s \rightarrow 2^3 p$ (4713 Å) [Bassalo (1975), Bassalo, Yamamoto e Cattani (1975)}. Os cálculos para outras transições são mostrados nos demais artigos.

Comparando as nossas previsões com resultados experimentais para as linhas de He^+, verificamos que havia bom acordo entre teoria e experiência para os deslocamentos S, mas as semilarguras $\Delta \nu$ eram cerca de duas vezes maiores do que os valores medidos. Por intermédio de uma análise cuidadosa dos nossos cálculos, verificamos que isso era causado essencialmente por duas razões: (1) a aproximação de ***segunda ordem de Born*** não era rigorosamente válida para estimar as colisões eletrônicas com os íons do He^+; (2) o uso das funções hidrogenóides para calcular os elementos de matriz das transições eletrônicas amplificava os erros introduzidos pela não-validade da ***aproximação de Born de segunda ordem***. Diante desses fatos, tomamos a decisão de desenvolvermos dois novos modelos para calcularmos as formas de linhas.

Um dos modelos, que denominamos **Aproximação Dipolar**, é mostrado na próxima Seção, 4.3. Ele é obtido diretamente do nosso formalismo quântico calculando os elementos de matriz das transições eletrônicas na ***aproximação dipolar***.

O outro modelo, mais elaborado e mais preciso, que utiliza um formalismo semiclássico, conhecido como **Teoria Semiclássica Convergente**, será apresentado no Capítulo 5.

4.3 Aproximação Dipolar

O cálculo do ***fator de forma*** indicado pelas expressões (4.2.2.13,14) é uma tarefa laboriosa e difícil, conforme verificamos nos diversos trabalhos que realizamos (relacionados no item anterior), nos quais calculamos a largura e o deslocamento de várias linhas do hélio neutro em um plasma quente. Além do mais, para calcular a secção de choque de uma colisão elétron-átomo na ***aproximação de Born em segunda ordem***, é necessário realizar uma soma infinita [Holt e Moiseiwitsch (1968)] sobre todos os estados, discretos e contínuos, do átomo-alvo. Como essa soma é extremamente difícil de ser realizada, são usados métodos simplificados que complicam as interpretações das secções de choque obtidas [Holt e Moiseiwitsch (1968) e Holt (1969)]. No cálculo da forma da linha, não é necessário realizar essa soma sobre todos os estados do átomo emissor. Como podemos ver das expressões (4.2.2.8b,c) e (4.2.2.15,16), basta considerar somente os estados n que obedecem à condição $E_k - E_n = \Delta_{k,n} \geq - K_B T$. A energia transferida $\Delta_{k,n}$ é positiva se $2k$ (I ou F) é um estado de energia maior que o estado n. Quando a transição virtual é do estado mais baixo de energia k ao estado mais alto n então $\Delta_{k,n}$ é negativo. Assim, o número de estados virtuais n que deve ser considerado torna-se menor à medida que k se aproxima do estado fundamental. Além de todas essas dificuldades, as nossas previsões para $\Delta\nu$ e S não estavam em bom acordo com os resultados experimentais, conforme registramos anteriormente.

Assim, de acordo com estudos efetuados por Griem (1968, 1974), para muitos íons e átomos neutros, é muito mais simples e suficientemente preciso considerar o potencial de interação elétron-átomo (ou molécula) como uma interação dipolar. Desse modo, substituindo o potencial de interação V,

dado pela expressão (4.2.2), pelo potencial dipolar $V = \mathrm{e}\,\vec{\mathrm{d}} \cdot \vec{\mathrm{R}}/\mathrm{R}^3(t)$, em que $\vec{d} = \mathrm{e}\,\vec{\mathrm{r}}$ é o momento de dipolo elétrico da molécula, na expressão (4.2.4), as expressões (4.2.2.15,16) passarão a ter as seguintes formas [Cattani (1983), Bassalo e Cattani (1993)]:

$$\Delta\nu_e = \frac{4\pi^2 e^4}{3^{3/2}} \cdot N \cdot \frac{\hbar^2}{m^2} \cdot \left(\frac{2m}{\pi K_B T}\right)^{1/2} \cdot \sum_n \left[R_{In}^2 \ \mathrm{W}(\mathrm{X_{In}}) + R_{Fn}^2 \ \mathrm{W}(\mathrm{X_{Fn}}) \right], \tag{4.3.1}$$

e:

$$S_e = -\frac{4\pi^2 e^4}{3^{3/2}} \cdot N \cdot \frac{\hbar^2}{m^2} \cdot \left(\frac{2m}{\pi K_B T}\right)^{1/2} \cdot \sum_n \left[R_{In}^2 \ \mathrm{S}(\mathrm{X_{Fn}}) - R_{Fn}^2 \ \mathrm{S}(\mathrm{X_{In}}) \right], \tag{4.3.2}$$

em que R_{jn}^2 (j=I,F) são os ***elementos de matriz dipolar*** [Griem (1968)], e:

$$X_{jn} = E/(E_j - E_n)\ , \quad \mathrm{E} = 3\mathrm{K_B}T/2\ , \quad \mathrm{E_j} - E_n = \Delta_{j,n} \tag{4.3.3a-c}$$

$$W(X) = \left(3\sqrt{3}/2\pi^2\right) \cdot K_o[3/(4|X|)] \cdot \exp[3/(4|X|)]\ ,\ \ 3/(4|\mathrm{X}|) = 2\gamma_{jn} \tag{4.3.3d,e}$$

$$S(X) = \left(27/\pi^5\right)^{1/2} \cdot \int_o^\infty dt \cdot \ \mathrm{D}(3/8Xt - t)/t\ , \tag{4.3.3f}$$

sendo $K_o(z)$ a ***função modificada de Bessel*** [Watson (1966)] e $D(z)$ a ***função de Dawson*** [Abramowitz e Segun (1969)].

Comparando as nossas predições quanto-mecânicas, dadas pelas expressões (4.3.1,2), com as correspondentes fórmulas clássicas semi-empíricas obtidas por Griem (1968), dadas, respectivamente, pelas expressões (24) e (35) (de seu artigo), vemos que em vez das funções semi-empíricas ("Gaunt factors") $\overline{g}_{se}(X)$ e $\overline{g}_{sh}(X)$, consideradas por Griem, elas são substituídas, respectivamente, por $W(X)$ e $S(X)$.

É importante observar que nosso tratamento somente pode ser aplicado quando a ***segunda ordem de Born*** é satisfeita e quando as distorções das ondas planas $|\vec{q}\rangle$ produzidas pelo campo do íon tornam-se desprezíveis. Isto implica que as expressões (4.3.1,2) são válidas somente para X >> 1. Na Figura 4.3.1, são mostrados as funções $W(X)$ e $S(X)$ para $|X| > 5$ e os "Gaunt factors" $\overline{g}_{se}(X)$ e $\overline{g}_{sh}(X)$. Como podemos ver nessa Figura 4.3.1, para $|X|$ >> 1 há um bom acordo entre os tratamentos semi-empírico e quanto-mecânico, mostrando que os cálculos semi-empíricos nessas condições são fidedignos.
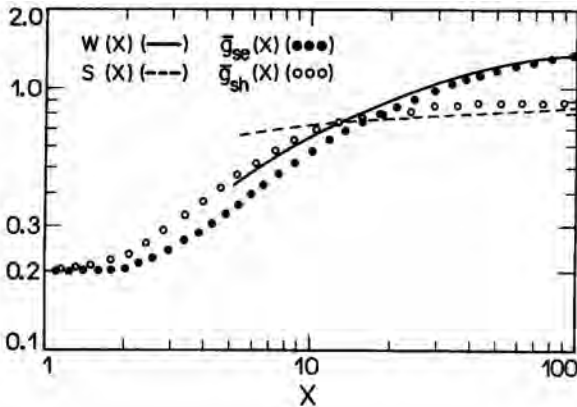
Figura 4.3.1: As funções quanto-mecânicas $W(X)$ e $S(X)$, para $|X| > 5$, e os "Gaunt factors" semi-empíricos $\overline{g}_{se}(X)$ e $\overline{g}_{sh}(X)$.

Ainda dessa Figura 4.3.1, verificamos que para $|X| \gg 1$ os resultados clássicos semi-empíricos podem ser obtidos pela teoria do "cutoff" desenvolvida por Griem (1974), na aproximação dipolar, considerando o ***parâmetro de impacto crítico*** como $\rho_{\min} = \hbar / mv$.

As fórmulas de Griem (1968, 1974) e versões ligeiramente modificadas delas têm sido aplicadas para estimar as formas de linhas de átomos neutros e íons em plasmas [Dimitrijevic e Konjevic (1981), Puric e Lakicevic (1981), Hey e Berger (1981), Dimitrijevic e Sahal-Brechot (1983), Dimitrijevic (1985), Konjevic e Pittman (1987), Djenize, Sreckovic, Platisa, Labat, Konjevic e Puric (1990)]. Dos vários tratamentos que têm sido desenvolvidos para calcular os ***deslocamentos Stark*** ("Stark shifts"), o tratamento semi-empírico de Griem (1968, 1974) para linhas de íons fornece a mais transparente demonstração da conexão (simplificada) entre as secções de choque de colisão eletrônica e os parâmetros do alargamento de linhas [Wiese e Konjevic (1992)]. A aproximação semi-empírica não fornece, algumas vezes, resultados muito precisos, mas ela contém os elementos essenciais das condições físicas do sistema átomo-plasma. Ela, a aproximação semi-empírica, apresenta fórmulas simples que podem ser facilmente calculadas, dando resultados razoáveis [Wiese e Konjevic (1992)].

Apêndice C4-I

CÁLCULO DO ELEMENTO MATRIZ $<\vec{q}\,|v'|\,\vec{\bar{q}}>$

Tomemos a expressão (4.2.2.2):

$$<\vec{q}\,|\,V'\,|\,\vec{\bar{q}}\,|> \;=\; \frac{1}{h^3}\int d^3\,\vec{R}\;\;\exp\!\left(i\;\Delta\vec{q}\;.\;\vec{R}/h\right)\times$$

$$\times\left[Ze^2\,\exp\!\left(-R/\ell_D\right)/R-\sum_a e^2\,\exp\!\left(-|\vec{R}-\vec{r}_a|/\ell_D\right)\Big/|\vec{R}-\vec{r}_a|\right]=A-B\,,$$

em que:

$$A\;=\;\frac{Ze^2}{h^3}\int d^3\,\vec{R}\;\;\exp\!\left(i\;\Delta\vec{q}\;.\;\vec{R}/\hbar\right)\;\;\exp\!\left(-R/\ell_D\right)/R\,,$$

$$B\;=\;\frac{e^2}{h^3}\sum_a\int d^3\,\vec{R}\;\;\exp\!\left(i\Delta\vec{q}\;.\;\vec{R}/\hbar\right)\exp\!\left(-|\vec{R}-\vec{r}_a|/\ell_D\right)\Big/|\vec{R}-\vec{r}_a|\;=$$

$$=\;\frac{e^2}{h^3}\sum_a\exp\!\left(i\Delta\vec{q}\;.\;\vec{r}_a/\hbar\right)\;.\int d^3\left(\vec{R}-\vec{r}_a\right)\times$$

$$\times\;\exp\!\left(i\Delta\vec{q}\,.\left(\vec{R}-\vec{r}_a\right)/\hbar\right).\;\exp\!\left(-|\vec{R}-\vec{r}_a|/\ell_D\right)\Big/|\vec{R}-\vec{r}_a|\;.$$

Usando coordenadas esféricas [Gradshteyn e Ryzhik (1965)], virá:

$$A = \frac{Ze^2}{h^3} \int_o^{\pi} \int_o^{2\pi} \int_o^{\infty} R\ dR\ \exp(i\Delta q\ R\ \cos\theta/\hbar)\ \exp(-R/\ell_D) \times$$

$$\times\ \text{sen}\theta\ d\theta\ d\phi = \frac{e^2}{\pi h} \cdot \frac{Z}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]} \ .$$

O cálculo de B será análogo ao de A, bastando para isso fazer:

$$\vec{R} - \vec{r}_a = \vec{\chi} \ ,$$

então:

$$B = \frac{e^2}{\pi h} \cdot \frac{1}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]} \cdot \sum_a \exp(i\Delta\vec{q}\ .\ \vec{r}_a/\hbar) \ .$$

Assim:

$$<\vec{q}\,|V'|\vec{\bar{q}}> = \frac{e^2}{\pi h} \cdot \frac{1}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]} \cdot \left[Z - \sum_a \exp(i\Delta\vec{q}\ .\ \vec{r}_a/\hbar)\right] .$$

Apêndice C4-II

CÁLCULO DE $F^{o}_{Kn}(\Delta q)$ e $F^{o}_{IF}(\Delta q)$

Vamos partir das expressões (4.2.2.5) e (4.2.2.13):

$$F_{In}(\Delta q) = A_{IF} \sum_{M_I} C_{M_I M_I} \times$$

$$\times | Z\,\delta_{In} - <\alpha_I J_I M_I | \sum_a \exp(i\Delta q \,.\, z_a/\hbar) | \alpha_n J_n M_n >|^2 \cdot$$

$$F_{IF}(\Delta q) = A_{IF} \sum_{M_I} C_{M_I M_I} \times$$

$$\times \left[Z - <\alpha_I J_I M_I | \sum_a \exp(i\Delta q\, z_a/\hbar)\, |\alpha_I J_I M_I > \right] \times$$

$$\times \left[Z - <\alpha_F J_F M_I | \sum_a \exp(i\Delta q\, z_a/\hbar)\, |\alpha_F J_F M_I > \right],$$

com:

$$A_{IF} = 3(-1)^{J_I + J_F} / \left[(2J_I + 1)(2J_F + 1) \right]^{1/2},$$

e:

$$C_{M_I M_F} = C(J_F 1 J_I ; M_F O M_F)\,.\, C(J_I 1 J_F ; M_I O M_I)\ .$$

No caso particular em que $M_I = M_F = 0$, teremos:

$$C_{OO} = C(J_F 1 J_I\, ;\, OOO) \times C(J_I 1 J_F\, ;\, OOO)\ .$$

Usando as propriedades dos ***Coeficientes de Clebsch-Gordan*** [Rose (1967)], virá:

$$C_{OO} = \frac{1}{3}(-1)^{J_I + J_F} \cdot \left[(2J_I+1)\,(2J_I+1)\right]^{1/2} \times C(J_F J_I 1;OOO) \times$$

$$\times\, C(J_F J_I 1;OOO)\ \rightarrow C_{OO}\ =\ 1/AIF\ .$$

Portanto:

$$F^{o}_{Kn}(\Delta q)\ = |\ Z\ \delta_{Kn}\ - <\alpha_K J_K O|\ \sum_a\ \exp(i\Delta q\ .\ z_a/\hbar)\ |\ \alpha_n J_n O>|^2\ ,$$

e:

$$F^{o}_{IF}(\Delta q)\ =\ \left\{Z\ - <\alpha_I J_I O|\ \sum_a\ \exp(i\Delta q\ .\ z_a/\hbar)\ |\ \alpha_I J_I O>\right\}\ \times$$

$$\times\ \left\{Z\ - <\alpha_F J_F O|\ \sum_a\ \exp(i\Delta q\ .\ z_a/\hbar)\ |\ \alpha_F J_F O>\right\}.$$

Apêndice C4-III

OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES $W_{Kn}(\Delta;\beta_{Kn})$ e $S_{Kn}(\Delta;\beta_{Kn})$

Vamos partir da expressão (4.2.2.7):

$$2\pi i\, N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \cdot \frac{e^4}{\pi^2} \cdot \sum_n \iint d^3\vec{q}\, d^3\vec{\bar{q}} \,.\, \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \times$$

$$\times \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \cdot \left\{ P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{In}}\right) - \right.$$

$$\left. - i\pi\, \delta\left[\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m}\right) + \Delta_{In}\right]\right\} =$$

$$= 2\pi i\, N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \cdot \frac{e^4}{\pi^2} \sum_n (I + J)\,,$$

em que:

$$I = \pi \iint d^3\vec{q}\, d^3\vec{\bar{q}} \,.\, \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \times$$

$$\times \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \,.\, \delta\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m} + \Delta_{In}\right),$$

$$J = \iint d^3\vec{q}\, d^3\vec{\bar{q}} \cdot \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \times$$

$$\times P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{In}}\right).$$

a) **Função** $W_{Kn}(\Delta;\beta_{Kn})$

Calculemos inicialmente a integral I:

$$I = \pi \iint d^3\vec{q}\, d^3\vec{\bar{q}} \cdot \exp\left(-\frac{\beta\, q^2}{2m}\right) \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \cdot \delta\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m} + \Delta_{i,n}\right).$$

Façamos a seguinte mudança de variável [Cattani (1968)]:

$$\vec{Q} = \vec{q} + \vec{\bar{q}} \quad , \quad \Delta\vec{q} = \vec{q} - \vec{\bar{q}},$$

então:

$$d^3\vec{\bar{q}}\, d^3\vec{q} = |J| d^3\vec{Q}\, d^3\Delta\vec{q} = \frac{1}{8} d^3\vec{Q}\, d^3\Delta\vec{q}.$$

Portanto:

$$I = \frac{\pi}{8} \iint d(\cos\theta_{\Delta\vec{q}})\; d(\phi_{\Delta\vec{q}}) \iint d(\cos\theta_{\vec{Q}})\; d(\cos\phi_{\vec{Q}}) \times$$

$$\times \iint d(\Delta q) \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \cdot Q^2\, dQ \exp\left[-\frac{\beta}{8m}\left(\vec{Q} + \Delta\vec{q}\right)^2\right] \times$$

$$\times` \delta\left(\frac{\vec{Q}\cdot\Delta\vec{q}}{2m} + \Delta_{i,n}\right) \times \delta\left(\frac{\vec{Q}\cdot\Delta\vec{q}}{2m} + \Delta_{i,n}\right),$$

em que $\theta_{\Delta\vec{q}}$, $\phi_{\Delta\vec{q}}$, $\theta_{\vec{Q}}$ e $\phi_{\vec{Q}}$ são os ângulos polares dos vetores $\Delta\vec{q}$ e $\vec{Q}$, respectivamente. Chamando de θ o ângulo entre $\vec{Q}$ e $\Delta\vec{q}$ e tomando o eixo dos z na direção do vetor momento transferido $\Delta\vec{q}$, teremos:

$$I = \pi^3 \iint d(\Delta q) \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \cdot Q^2\, dQ \exp\left[-\left\{\frac{\beta}{8m}\left[Q^2 + (\Delta q)^2\right]\right\}\right] \times$$

$$\times \int d(\cos\theta) \exp\left[-\frac{\beta}{4m}(Q\Delta q \cos\theta)\right] \delta\left(\frac{Q\Delta q}{2m}\cos\theta + \Delta_{i,n}\right) =$$

$$= 2\pi^3 m \exp\left(\frac{\beta\, \Delta_{i,n}}{2}\right) \int_0^\infty \Delta q\, d(\Delta q) \times \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \times$$

$$\exp\left[-\frac{\beta}{8m}(\Delta q)^2\right] \times \int_{Q_{min}}^{\infty} dQ.Q.\ \exp\left(-\frac{\beta}{8m}Q^2\right),$$

em que Q_{min} é calculado da expressão $(\cos\theta)_{min} = \left(-\frac{2m\,\Delta_{i,n}}{Q\Delta q}\right)_{min}$.

Integrando em Q , teremos:

$$I = \frac{8\pi^3 m^2}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{\beta\,\Delta_{i,n}}{2}\right) \int_0^\infty \Delta q\, d(\Delta q) \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \cdot$$

$$. \exp\left[-\frac{\beta}{8m}(\Delta q)^2 - \frac{\beta\,\Delta_{i,n}^2}{2(\Delta q)^2}\right].$$

Fazendo:

$$\Delta q = \left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} \cdot x \;; \quad \gamma_{i,n} = \frac{\beta \Delta_{i,n}}{4} \;;$$

$$\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right] = \frac{8m}{\beta} \cdot (a^2 + x^2) \;; \qquad a^2 = (\hbar/\ell_D)^2 (\beta/8m) \;,$$

teremos:

$$I = \pi^3 m \cdot \exp(2\gamma_{i,n}) \cdot \int_o^\infty \frac{x\, dx}{(a^2 + x^2)^2} \cdot F_{in}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} \cdot x\right] \cdot \exp\left(-\frac{\gamma_{i.n}^2}{x^2} - x^2\right).$$

Portanto:

$$2\pi i\, N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{e^4}{\pi^2} \sum_n I \;=\; 2\pi i\, N e^4 \times \frac{\sqrt{\pi}}{2\pi} \left(\frac{\beta^3}{2m}\right)^{1/2} \sum_n W_{In}(\beta; \Delta_{In}),$$

em que:

$$W_{In}(\beta;\Delta_{In}) = \exp(2\gamma_{In}) \int_0^\infty \frac{x\,dx}{\left(a^2+x^2\right)^2} \cdot F_{In}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} x\right] \times$$

$$\times \exp\left(-\gamma_{In}^2 / x^2 - x^2\right).$$

b) **Função** $S_{Kn}(\Delta;\beta_{Kn})$

Calculemos a integral J:

$$J = \iint d^3\bar{\vec{q}}\, d^3\vec{q} \cdot \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \cdot P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{i,n}}\right).$$

Seguindo as mesmas transformações do caso anterior, teremos:

$$J = \pi^2 \iint \left\{-\frac{\beta}{8m}\left[Q^2 + (\Delta q)^2\right]\right\} \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \times$$

$$\times \int d\,(\cos\theta)\, \exp\left[-\frac{\beta}{4m}\,(Q\Delta q \cos\theta)\right] P\left(\frac{2m}{Q\Delta q \cos\theta + 2m\Delta_{i,n}}\right).$$

A integral em $\cos\theta = z$ torna-se:

$$P\int_{-1}^{+1} dz\, \exp\left[-\frac{\beta}{4m}\,(Q\Delta qz)\right] \cdot \frac{2m}{Q\Delta qz + 2m\Delta_{i,n}} =$$

$$= \frac{2m}{Q\Delta q} \cdot \exp(2\gamma_{i,n}) \cdot \left\{ \ell n \left(\frac{2m\Delta_{i,n} + Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n} - Q\Delta q} \right) + \right.$$

$$\left. + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell}}{\ell\,!} (2\gamma_{i,n})^{\ell} \cdot \left[\left(1 + \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}} \right)^{\ell} - \left(1 - \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}} \right)^{\ell} \right] \right\},$$

em que foi usada a representação em série da função:

$$\exp\left[-\frac{\beta}{4m} \left(Q\,\Delta qz \right) \right] = 1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell}}{\ell!} \left[\frac{\beta}{4m} \left(Q\,\Delta qz \right) \right]^{\ell},$$

e a seguinte mudança de variável:

$$1 + \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}} = x \quad .$$

Portanto:

$$J = 2m\,\pi^{2} \exp\,(2\,\gamma i,n)\,(J_1 + J_2)$$

com:

$$J_1 = \iint Q\;dQ\;\Delta q\;d(\Delta q) \times \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[\left(\hbar/\ell_D \right)^2 + \Delta q^2 \right]^2} \times$$

$$\times \exp\left\{ -\frac{\beta}{8m} \left[Q^2 + (\Delta q)^2 \right] \right\} \times \ell n \left(\frac{2m\Delta_{i,n} + Q\Delta q}{\left| 2m\Delta_{i,n} - Q\Delta q \right|} \right),$$

e:

$$J_2=\iint Q\,dQ\,\Delta q\,d(\Delta q)\cdot\frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2+\Delta q^2\right]^2}\cdot\exp\left\{-\frac{\beta}{8m}\left[Q^2+(\Delta q)^2\right]\right\}\times$$

$$\times\sum_{\ell=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\ell}}{\ell!}\left(2\gamma_{i,n}\right)^{\ell}\left[\left(1+\frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}}\right)^{\ell}-\left(1-\frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}}\right)^{\ell}\right].$$

Para realizarmos a integral J_1, integraremos por parte, dividindo o intervalo de integração $0\to\infty$ em duas partes: $0\to Q_o$, em que $\Delta q.Q-2.\,m.\,\Delta_{i,n}<0$, e $Q_o\to\infty$, com $\Delta q.Q-2.m\,.\Delta_{i,n}\geq 0$. Então:

$$J_1=-\frac{4m}{\beta}\int\Delta q\,d(\Delta q)\cdot\exp\left[-\frac{\beta}{8m}(\Delta q)^2\right]\cdot\frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2+\Delta q^2\right]^2}\times$$

$$\times\left\{\int_0^{Q_0}\exp\left[-\frac{\beta}{8m}Q^2\right]\frac{\partial}{\partial Q}\left[\ell n\left(\frac{Q\Delta q+2m\Delta_{i,n}}{2m\Delta_{i,n}-Q\Delta q}\right)dQ\right]+\right.$$

$$\left.+\int_{Q_0}^{\infty}\exp\left[-\frac{\beta}{8m}Q^2\right]\frac{\partial}{\partial Q}\left[\ell n\left(\frac{Q\Delta q+2m\Delta_{i,n}}{Q\Delta q-2m\Delta_{i,n}}\right)\right]dQ\right\}=$$

$$=\frac{16m^2\Delta_{i,n}}{\beta}\cdot\int_o^{\infty}\Delta q\,d(\Delta q)\cdot\exp\left[-\frac{\beta}{8m}(\Delta q)^2\right]\cdot\frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2+\Delta q^2\right]^2}\times$$

$$\times\int_0^{\infty}dQ\,\frac{\exp\left(-\frac{\beta}{8m}Q^2\right)}{Q^2(\Delta q)^2-\left(2m\Delta_{i,n}\right)^2}.$$

Integrando em Q [Cattani (1968)], virá:

$$J_1 = \frac{8m}{\beta} \int_o^\infty \Delta q \, d(\Delta q) \cdot \exp\left[- \frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2\right] \cdot \exp(-b) \cdot$$

$$\cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \times \sum_0^\infty \frac{(2b)^{2k+1}}{(2k+1)!} \int_0^\infty \exp\left(-by^2\right) . y^{2k} \, dy \, ,$$

em que:

$$b = \frac{m(\Delta_{i,n})^2}{2(\Delta q)^2} \beta \; .$$

Agora, integrando em y [Gradshteyn e Ryzhik (1965)], teremos:

$$J_1 = \frac{8m}{\beta} \int_0^\infty \Delta q \, d(\Delta q) \cdot \exp\left[- \frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2\right] \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \cdot$$

$$. \exp(-b) \times \sum_0^\infty \frac{(2b)^{2k+1}}{(2k+1)!} \cdot \frac{\Gamma(k+1/2)}{2(b)^{k+1/2}} \; .$$

Usando a definição e propriedade da ***função de Kummer*** [Slater (1960)], resultará:

$$J_1 = -\frac{8m}{\beta}\int_0^{\infty} \Delta q \; d(\Delta q) \cdot \exp\left[-\frac{\beta}{8m}(\Delta q)^2\right] \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_D)^2 + \Delta q^2\right]^2} \cdot$$

$$. \sqrt{\pi b} \cdot \Phi(1,3,2;-b) \; .$$

Chamando:

$$\Delta q = \left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} . \, x$$

e usando a relação entre a função Φ e a ***função Erfi (y)*** [Tricomi (1954)], virá:

$$J_1 = -\sqrt{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \; dx}{(a^2 + x^2)^2} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2\right) \cdot F_{in}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} \cdot x\right] \cdot \mathrm{Erfi}\left(\frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) .$$

Calcularemos, agora, a integral J_2. Usando a série binomial, obteremos:

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell}}{\ell!} \left(2\gamma_{i,n}\right)^{\ell} \left[\left(1 + \frac{Q\,\Delta q}{2\,m\,\Delta_{i,n}}\right)^{\ell} - \left(1 - \frac{Q\,\Delta q}{2\,m\,\Delta_{i,n}}\right)^{\ell}\right] =$$

$$= 2\sum_{n,q=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2q+n+1}}{n!\,(2q+n+1)!} \left(\frac{\beta\,\gamma_{i,n}}{2}\right)^{2q+n+1} \left(\frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}}\right)^{2q+1} \equiv R(\beta) \; .$$

Derivando a expressão acima em relação a β, teremos:

$$\frac{\partial R}{\partial \beta} = 2 \sum_{n,q=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2q+n+1}}{n!\,(2q+1)!} \left(\frac{\beta\,\Delta_{i,n}}{2}\right)^{n} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\beta\,Q\Delta q}{4m}\right)^{2q+1} =$$

$$= -\frac{2}{\beta} \exp\left(-\frac{\beta\,\Delta_{i,n}}{2}\right) \operatorname{senh}\left(\frac{\beta\,Q\Delta q}{4m}\right) .$$

Integrando a expressão acima com a condição de R(0) = 0, virá:

$$R = -2 \int_{0}^{\beta} \frac{dz}{z} \exp\left(-\frac{\Delta_{i,n} z}{2}\right) \operatorname{senh}\left(\frac{Q\Delta q z}{4m}\right) .$$

Integrando em Q [Roberts e Kaufman (1966)], obteremos

$$\int_{o}^{\infty} Q \cdot dQ \cdot \exp\left(-\frac{\beta}{8m} \cdot Q^{2}\right) \cdot senh\left(\frac{Q \cdot \Delta q \cdot z}{4m}\right) =$$

$$= \frac{\sqrt{2\pi m}}{\beta^{3/2}}\, \Delta q\; z \exp\left[\frac{(\Delta q z)^{2}}{\beta\; 8m}\right] .$$

Portanto:

$$J_{2} = -\frac{2\sqrt{2\pi m}}{\beta^{3/2}} \int_{0}^{\beta} dz \exp\left(-\frac{\Delta_{i,n}}{2}\, z\right) \times$$

$$\times \int_{0}^{\infty} \Delta q\; d(\Delta q) \cdot \frac{F_{In}(\Delta q)}{\left[(\hbar/\ell_{D})^{2} + \Delta q^{2}\right]^{2}} \cdot \exp\left[-\frac{\beta}{8m} (\Delta q)^{2} \cdot \left(1-\frac{z^{2}}{\beta^{2}}\right)\right] .$$

Colocando: $\Delta q = \left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} . x$ e $z = \beta t$, teremos:

$$J_2 = -\sqrt{\pi}\int_0^{\infty} \frac{x\,dx}{(a^2+x^2)^2} \cdot \exp\left(-x^2\right) \cdot F_{in}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} \cdot x\right] \times$$

$$\times \int_0^1 dt \exp\left(-2\,\gamma_{i,n}\,t + x^2t^2\right) .$$

Agora, realizemos a integral em t:

$$\int_0^1 dt \exp\left(-2\,\gamma_{i,n}\,t + x^2t^2\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2}\right)\int_0^1 dt \exp\left(xt - \frac{\gamma_{i,n}}{x}\right)^2 =$$

$$= \frac{1}{x}\exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2}\right)\left\{\int_0^{x-\frac{\gamma_{i,n}}{x}} dz \exp\left(z^2\right) - \int_0^{\frac{\gamma_{i,n}}{x}} dz \exp\left(z^2\right)\right\} .$$

Usando a definição da ***função Erfi(y)*** [Jahnke, Emde e Lösch (1960), Tricomi (1954)], qual seja:

$$\text{Erfi}(y) = \int_o^y \exp\left(t^2\right) dt ,$$

a igualdade anterior ficará:

$$= \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2}\right) \left\{ \mathrm{Erfi}\left(x - \frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) - \mathrm{Erfi}\left(\frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) \right\}.$$

Portanto:

$$J_2 = -\sqrt{\pi} \int_0^\infty \frac{x\,dx}{(a^2+x^2)^2} \cdot F_{in}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} \cdot x\right] \cdot \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2\right) \times$$

$$\times \left\{ \mathrm{Erfi}\left(x - \frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) - \mathrm{Erfi}\left(\frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) \right\}.$$

De posse dos valores J_1 e J_2, o valor de J será:

$$J = 2m\,\pi^2 \exp\left(2\,\gamma_{i,n}\right) \left[-\sqrt{\pi} \int_0^\infty \frac{x\,dx}{(a^2+x^2)^2} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2\right) \times \right.$$

$$\times F_{in}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} \cdot x\right] \cdot \mathrm{Erfi}\left(\frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) - \sqrt{\pi} \int_0^\infty \frac{x\,dx}{(a^2+x^2)^2} \cdot F_{in}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} x\right] \times$$

$$\left. \times \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2\right) \left\{ \mathrm{Erfi}\left(x - \frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) - \mathrm{Erfi}\left(\frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) \right\} \right].$$

$$J = -2m\,\pi^{5/2} \cdot \exp\left(2\,\gamma_{i,n}\right) \int_0^{\infty} \frac{x\,dx}{(a^2+x^2)^2} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2\right) \times$$

$$\times F_{in}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} x\right] \mathrm{Erfi}\left(x - \frac{\gamma_{i,n}}{x}\right).$$

Chamando:

$$y = x - \gamma_{In}/x\ ,$$

e usando as definições da ***função Erfi(y)*** e da ***Integral de Dawson*** [Abramowitz e Segun (1969)]:

$$D(y) = \exp\left(-y^2\right) \int_0^{y} \exp\left(t^2\right) dt = D\left(x\,;\gamma_{In}\right)\,,$$

J tomará a seguinte forma:

$$J = -2m\,\pi^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x\,dx}{\left(a^2+x^2\right)^2} .\, F_{In}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} x\right] D\left(x\,;\gamma_{In}\right).$$

Tomando a expressão:

$$2\,\pi\,i\,N\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{e^4}{\pi^2} \sum_n J\,,$$

$$2\pi i\, N \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{e^4}{\pi^2} \sum_n J = -2\pi i \frac{Ne^4}{\pi} \cdot \left(\frac{\beta^3}{2m}\right)^{1/2} \sum_n S_{In}(\beta;\Delta_{In}) ,$$

em que:

$$S_{In}(\beta;\Delta_{In}) = \int_0^\infty \frac{x\, dx}{\left(a^2 + x^2\right)^2} \cdot F_{In}\left[\left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} x\right] \cdot D(x;\gamma_{In}) .$$

Apêndice C4-IV

CÁLCULO DA LARGURA E DO DESLOCAMENTO PARA A LINHA $4^3s \rightarrow 2^3p$ DO HÉLIO IONIZADO (He^+) EM UM PLASMA

Usando o formalismo quântico que desenvolvemos no Capítulo 4, obtivemos as larguras e deslocamentos de várias linhas do He^+ (em Å: 3188, 3389, 3964, 4121, 4437, 4713, 5016, 5048, 5876), por intermédio de cálculos muito extensos e laboriosos. Para ressaltar essa afirmativa, vamos apresentar neste Apêndice somente os principais resultados do cálculo da largura ($\Delta\nu$) e do deslocamento (S) de apenas uma linha, a $4^3s \rightarrow 2^3p$ (4713 $\overset{o}{A}$) do hélio (He^+) em um plasma. Os detalhes desses cálculos podem ser vistos em Bassalo (1975) e Bassalo, Yamamoto e Cattani (1975).

1 Termo de Primeira Ordem

O termo de primeira ordem do deslocamento $S_e^{(1)}$ representado pela expressão (4.2.1.2) é zero porque V_I = V_F = 0, como pode ser verificado facilmente levando em conta a simetria da distribuição de carga dos elétrons no átomo no He^+. Este resultado vale para todas as linhas do He^+ analisadas por nós [Bassalo (1975)].

2 Termo de Segunda Ordem

Em nosso cálculo, o maior problema foi obter os ***fatores de forma*** $F_{Kn}(\Delta q)$ e $F_{IF}(\Delta q)$ definidos pelas expressões (4.2.2.5,6) e (4.2.2.14), respectivamente, porque o número de funções de onda do hélio que são encontradas publicadas é irrisório. Por isso, numa primeira aproximação, aqueles fatores

foram calculados usando as funções de onda hidrogenóides encontradas em Pauling e Wilson (1935). Destarte, verificamos que somente as transições virtuais 4s → 4s , 4s → 4p, 4s → 4d e 4s → 4f contribuem para a largura e o deslocamento eletrônicos. As demais transições são muito menores e podem ser desprezadas.

Numa segunda aproximação, os fatores de forma foram recalculados usando as funções de onda (1s)(4s), (1s)(4p), (1s)(4d) e (1s)(4f) obtidas numericamente com auxílio do ***método de Hartree-Fock-Slater*** com "exchange" de Kohn-Sham [Leite e Ferreira (1971)]. Verificamos que as diferenças entre os resultados precedentes e os novos são desprezíveis. Ou seja, em nosso caso o cálculo dos ***fatores de forma*** [$F_{4s,4\ell}(\Delta q)$ (ℓ = s, p, d e f)] com auxílio das funções de onda hidrogenóides é plenamente satisfatório (ver seus valores mais adiante). A carga nuclear efetiva Z_{eff} para um elétron com o número quântico principal $n = 4$ foi tomada igual a um [Bethe e Salpeter (1957)].

Deste modo $\Delta\nu_e$ e S_e, dados pelas expressões (4.2.2.15,16), ficam, respectivamente, definindo a variável $y = (\beta/8m)^{1/2} \cdot 2a_o/\hbar$:

$$\Delta\nu_e = 16\, N\, e^4 \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{a_o}{\hbar}\right)^2 \int_o^\infty \frac{y\, dy}{\left(y^2 + \delta^2\right)^2} \sum_{\ell=s}^{f} F_{4s,4\ell}(y) \times$$

$$\times \exp\left[-\left(\frac{\xi\Delta_{4s,4\ell}}{y} - \eta\, y\right)^2\right],$$

e:

$$S_e = -\frac{32}{\sqrt{\pi}} N e^4 \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{a_o}{\hbar}\right)^2 \int_o^\infty \frac{y\,dy}{\left(y^2+\delta^2\right)^2} \sum_{\ell=s}^{f} F_{4s,4\ell}(y) \times$$

$$\times\ D\left(\frac{\xi\Delta_{4s,4\ell}}{y} - \eta\, y\right),$$

em que $\delta = 2a_o/\ell_D$, a_o é o ***raio de Bohr***, $\xi = (2m\beta)^{1/2} a_o/\hbar$ e $\eta = (\beta/2m)^{1/2}\hbar/4a_o$. As diferenças de energia $\Delta_{4s,4\ell}$ (medidas em cm^{-1}) entre os estados 4s e 4ℓ (ℓ = p, d e f) são iguais a – 0.92 10^3 cm^{-1}, – 1.14 10^3 e –1.15 × 10^3 cm^{-1} , respectivamente [Bethe e Salpeter (1957)].

3 Fatores de Forma: $F^o_{4s\to 4s}$, $F^o_{4s\to 4p}$, $F^o_{4s\to 4d}$, $F^o_{4s\to 4f}$

No cálculo dos fatores de forma, as integrais serão realizadas usando-se as tabelas de Gradshteyn e Ryzhik (1965), com a seguinte transformação de coordenadas:

$$y = \frac{2a_o}{\hbar}\Delta q\ .$$

3.1 Cálculo de $F^o_{4s\to 4s}$

Calculemos inicialmente

$$f^o_{4s\to 4s} = \int \exp(i\Delta q\cos\theta/\hbar)\ \psi_{4s,0}\ \psi_{4s,0}\ d^3\vec{r} =$$

$$= \frac{1}{2^8.3^2(2a_o)^3}\int_o^\infty r^2\, dr\, \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right)\left[24 - \frac{36r}{2a_o} + \frac{12r^2}{(2a_o)^2} + \right.$$

$$\left. - \frac{r^3}{(2a_o)^3}\right]^2 \int_\pi^o \exp(i\Delta q\cos\theta/\hbar)\; d\,(\cos\theta) =$$

$$= \frac{1}{1152(2a_o)^3}\cdot\frac{\hbar}{\Delta q}\int_o^\infty r\, dr\, \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right).\, \mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right)\times$$

$$\times\left[24-\frac{36r}{2a_o}+\frac{12r^2}{(2a_o)^2}-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right]\times\left[24-\frac{36r}{2a_o}+\frac{12r^2}{(2a_o)^2}-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right]=$$

$$= I_1 + I_2 + \ldots\ldots.. + I_{16}\,,$$

com $\left(A = \dfrac{\hbar}{1152\,(2a_o)^3\,\Delta q}\right)$:

$$I_1 = A\int_o^\infty r\, dr\, \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right).\, 24.24.\mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_1 = \left(y^2 + 1\right)^{-2};$$

$$I_2 = A\int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right).\,24.\left(-\frac{36r}{2a_o}\right)\mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_2 = (3/2)\left(y^2 - 3\right)\left(y^2 + 1\right)^{-3};$$

$$I_3 = A\int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right).\,24.\left[\frac{12r^2}{(2a_o)^2}\right].\,\mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_3 = -6\left(y^2 - 1\right)\left(y^2 + 1\right)^{-4};$$

$$I_4 = A\int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right).\,24\,.\left[-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right]\cdot\,\mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_4 = -(1/2)\left(y^4 - 10y^2+5\right)\left(y^2 + 1\right)^{-5};$$

$$I_5 = A\int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right).\left(-\frac{36r}{2a_o}\right).\,24\,.\,\mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_5 = (3/2)\left(y^2 - 3\right)\left(y^2 + 1\right)^{-3};$$

$$I_6 = A\int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right).\left(-\frac{36r}{2a_o}\right)\left(-\frac{36r}{2a_o}\right)\mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_6 = -27\left(y^2 - 1\right)\left(y^2 + 1\right)^{-4};$$

$$I_7 = A \int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right)\cdot\left(-\frac{36r}{2a_o}\right)\cdot\left[\frac{12r^2}{(2a_o)^2}\right]\cdot \mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_7 = -9\left(y^4 - 10y^2+5\right)\left(y^2 + 1\right)^{-5};$$

$$I_8 = A \int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right)\cdot\left(-\frac{36r}{2a_o}\right)\cdot\left[-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right]\cdot \mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_8 = (15/2)\left(3y^4 - 10y^2+3\right)\left(y^2 + 1\right)^{-6};$$

$$I_9 = A \int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right)\cdot\left[-\frac{12r^2}{(2a_o)^2}\right]\cdot 24 \cdot \mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_9 = -6\left(y^2 - 1\right)\left(y^2 + 1\right)^{-4};$$

$$I_{10} = A \int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right)\cdot\left[\frac{12r^2}{(2a_o)^2}\right]\cdot\left(-\frac{36r}{2a_o}\right)\cdot \mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_{10} = -9\left(y^4 - 10y^2+5\right)\left(y^2 + 1\right)^{-5};$$

$$I_{11} = A \int_o^\infty r\,dr\,\exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right)\cdot\left[\frac{12r^2}{(2a_o)^2}\right]\cdot\left[\frac{12r^2}{(2a_o)^2}\right]\cdot \mathrm{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar}r\right) \Rightarrow$$

$$I_{11} = 30\left(3y^4 - 10y^2+3\right)\left(y^2 + 1\right)^{-6};$$

$$I_{12} = A \int_o^\infty r\,dr\, \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \cdot \left[\frac{12r^2}{(2a_o)^2}\right] \cdot \left[-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right] \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar} r\right) \Rightarrow$$

$$I_{12} = (15/2)\left(y^6 - 21y^4 + 35y^2 - 7\right)\left(y^2 + 1\right)^{-7};$$

$$I_{13} = A \int_o^\infty r\,dr\, \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \cdot \left[-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right] \cdot 24 \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar} r\right) \Rightarrow$$

$$I_{13} = -(1/2)\left(y^4 - 10y^2 + 5\right)\left(y^2 + 1\right)^{-5};$$

$$I_{14} = A \int_o^\infty r\,dr\, \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \cdot \left[-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right] \cdot \left(-\frac{36r}{2a_o}\right) \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar} r\right) \Rightarrow$$

$$I_{14} = (15/2)\left(3y^4 - 10y^2 + 3\right)\left(y^2 + 1\right)^{-6};$$

$$I_{15} = A \int_o^\infty r\,dr\, \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \cdot \left[-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right] \cdot \left[-\frac{12r^2}{(2a_o)^2}\right] \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar} r\right) \Rightarrow$$

$$I_{15} = (15/2)\left(y^6 - 21y^4 + 35y^2 - 7\right)\left(y^2 + 1\right)^{-7};$$

$$I_{16} = A \int_o^\infty r\,dr\, \exp\left(-\frac{r}{2a_o}\right) \cdot \left[-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right] \cdot \left[-\frac{r^3}{(2a_o)^3}\right] \cdot \operatorname{sen}\left(\frac{\Delta q}{\hbar} r\right) \Rightarrow$$

$$I_{16} = 35\left(-y^6 + 7y^4 - 7y^2 + 1\right)\left(y^2 + 1\right)^{-8}.$$

Sendo:

$$F^{o}_{4s\to4s} = \left|1 - f^{o}_{4s\to4s}\right|^{2} ,$$

teremos:

$$F^{o}_{4s\to4s} = \left[1 - \frac{\left(4y^{4} - 43y^{2} + 31\right)}{\left(y^{2}+1\right)^{4}} + \frac{\left(19y^{6} - 306y^{4} + 355y^{2} - 40\right)}{\left(y^{2}+1\right)^{6}} - \right.$$

$$\left. - \frac{\left(15y^{8} - 335y^{6} + 455y^{4} + 175y^{2} - 70\right)}{\left(y^{2}+1\right)^{8}}\right]^{2}$$

ou:

$$F^{o}_{4s\to4s}(y) = \left[1 - \frac{4y^{12} - 46y^{10} + 166y^{8} - 215y^{6} + 109y^{4} - 19y^{2} + 1}{\left(y^{2}+1\right)^{8}}\right]^{2} .$$

3.2 Cálculo de $F^{o}_{4s\to4p}$

Sendo:

$$F^{o}_{4s\to4p} = \left|f^{o}_{4s\to4p}\right|^{2},$$

com:

$$f^{o}_{4s\to4p} = \int \exp\left(i\Delta q\ r\ \cos\theta/\hbar\right)\ \psi_{4s,0}\ \psi_{4p,0}\ d^{3}\vec{r}\ ,$$

e usando a mesma técnica do item 3.1, teremos:

$$F^{o}_{4s\rightarrow 4p}(y)=45\left(y^{2}+1\right)^{-16}\left(2y^{11}-18y^{9}+43y^{7}-37y^{5}+11y^{3}-y\right)^{2}.$$

3.3 Cálculo de $F^{o}_{4s\rightarrow 4d}$

Sendo:

$$F^{o}_{4s\rightarrow 4d} = \left| f^{o}_{4s\rightarrow 4d} \right|^{2},$$

com:

$$f^{o}_{4s\rightarrow 4d} = \int \exp\left(i\Delta q\ r\ \cos\theta/\hbar\right)\ \psi_{4s,0}\ \psi_{4d,0}\ d^{3}\ \vec{r}\ ,$$

e usando a mesma técnica do item 3.1, teremos:

$$F^{o}_{4s\rightarrow 4d}(y)=(1/16)\left(y^{2}+1\right)^{-16}\left(-64y^{10}+568y^{8}-992y^{6}+536y^{4}-80y^{2}\right)^{2}$$

3.4 Cálculo de $F^{o}_{4s\rightarrow 4f}$

Sendo:

$$F^{o}_{4s\rightarrow 4f} = \left| f^{o}_{4s\rightarrow 4f} \right|^{2},$$

com:

$$f^{o}_{4s\rightarrow 4f} = \int \exp\left(i\Delta q\ r\ \cos\theta/\hbar\right)\ \psi_{4s,0}\ \psi_{4f,0}\ d^{3}\ \vec{r}\ ,$$

e usando a mesma técnica do item 3.1, teremos:

$$F^{o}_{4s\rightarrow 4f}(y)=(1/320)\left(y^{2}+1\right)^{-16}\left(-160y^{9}+1470y^{7}-2240y^{5}+560y^{3}\right)^{2}.$$

4 Largura e Deslocamento Totais

Com as expressões para $\Delta\nu_e$ e S_e vistas acima, podemos calcular a semilargura e o deslocamento produzidos por colisões eletrônicas. Para calcular o efeito dos íons usaremos a aproximação de GBKO (1962) e Griem (1962b). Segundo esses autores, a semilargura total $\Delta\nu$ e o deslocamento total S são dados pelas expressões:

$$\Delta\nu \cong \Delta\nu_e + 1.75\,\alpha\,(1 - 0.75\,R)\,\Delta\nu_e\,,$$

e:

$$S \cong S_e \pm 2.0\,\alpha\,(1 - 0.75\,R)\,\Delta\nu_e\,,$$

conforme vimos no Capítulo 3 [expressões (3.4.5,6)]. Os parâmetros α e R estão definidos e tabelados nos artigos de GBKO (1962) e Griem (1962b).

Usando as expressões acima, verificamos que, nestas condições experimentais, em que somente íons de He^+ estão presentes, 85% do alargamento e do deslocamento são provocados por colisões eletrônicas. As transições virtuais 4s → 4s, 4s → 4p, 4s → 4d e 4s → 4f contribuem para $\Delta\nu$ ou S com cerca de 8%, 90%, 1.7% e 0.3%, respectivamente.

Referências – C4

Abramovitz, M. and Segun, I. A. 1969. **Handbook of Mathematical Functions**. Dover.

Anderson, P. W. 1949. *Physical Review* **76**, p. 647.

Bassalo, J. M. 1973. **Tese de Mestrado**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Bassalo, J. M. 1975. **Tese de Doutoramento**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Bassalo, J. M. and Cattani, M. 1972. *Canadian Journal of Physics* **50**, p. 151.

Bassalo, J. M. and Cattani, M. 1974. *Canadian Journal of Physics* **52**, p. 1843.

Bassalo, J. M., Yamamoto, Y. and Cattani, M. 1975. *Canadian Journal of Physics* **53**, p. 683.

Bassalo, J. M. and Cattani, M. 1975. *Canadian Journal of Physics* **53**, p. 2285.

Bassalo, J. M. and Cattani, M. 1976. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **9**, p. L181.

Bassalo, J. M. and Cattani, M. 1976. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **48**, p. 681.

Bassalo, J. M. and Cattani, M. 1977. *Canadian Journal of Physics* **55**, p. 240.

Bassalo, J. M. and Cattani, M. 1978. *Physical Review* **A18**, p. 2488.

Bassalo, J. M. and Cattani, M. 1993. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **50**, p. 359.

Bethe, H. A. and Salpeter, E. E. 1957. **Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms**, Academic Press.

Cattani, M. 1968. **Tese de Doutoramento**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Cattani, M. 1970. *Physics Letters* **A31**, p. 106.

Cattani, M. 1983. **Teoria Quântica Universal** (não publicada).

Davydov, A. S. 1968. **Quantum Mechanics**, Addison Wesley.

Di Giacomo, A. 1966. *Nuovo Cimento* **44B**, p. 140.

Dimitrijevic, M. S. 1985. *Astronomy and Astrophysics* **145**, p. 439.

Dimitrijevic, M. S. and Konjevic, N. 1981. *Astronomy and Astrophysics* **102**, p. 93.

Dimitrijevic, M. S. and Sahal-Brechot, S. 1983. *XVI International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, p. 628.

Djenize, S., Sreckovic, A., Platisa, M., Labat, J., Konjevic, R. and Puric, J. 1990. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **44**, p. 405.

Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. M. 1965. **Table of Integrals, Series and Products**, Academic Press.

Griem, H. R. 1962a. *Astrophysical Journal* **136**, p. 422.

Griem, H. R. 1962b. *Physical Review* **128**, p. 515.

Griem, H. R. 1968. *Physical Review* **165**, p. 258.

Griem, H. R. 1974. **Spectral Line Broadening by Plasmas**, Academic Press.

Griem, H. R., Kolb, A. C. and Shen, K. Y. 1959. *Physical Review* **116**, p. 4.

Griem, H. R., Baranger, M., Kolb, A. C. and Oertel, G. 1962. *Physical Review* **125**, p. 177.

Hey, J. D. and Berger, P. 1981. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **24**, p. 349.

Holt, A. R. 1969. *Journal of Physics* **B2**, p. 1202.

Holt, A. R. and Moiseiwitsch, B. L. 1968. *Journal of Physics* **B1**, p. 36.

Jancel, R. and Kahan, Th. 1966. **Electrodynamics of Plasmas**, John Wiley and Sons, Inc.

Jahnke, E., Emde, F. and Lösch, F. 1960. **Table of Higher Functions**, McGraw-Hill Book Company, Inc.

Kivel, B. 1955. *Physical Review* **98**, p. 1055.

Kivel, B., Bloom, S. and Margenau, H. 1955. *Physical Review* **98**, p. 495.

Konjevic, N. and Pittman, T. L. 1987. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **37**, p. 311.

Leite, J. R. and Ferreira, L. G. 1971. *Physical Review* **A3**, p. 1224.

Lewis, M. 1961. *Physical Review* **121**, p. 501.

Moiseiwitsch, B. L. and Smith, S. J. 1968. *Reviews of Modern Physics* **40**, p. 238.

Moiseiwitsch, B. L. and O´Brien, T. S. 1970. *Journal of Physics* **B3**, p. 191.

Pauling, L. and Wilson Jr., E. B. 1935. **Introduction to Quantum Mechanics**, McGraw-Hill Book Company, Inc.

Puric, J. and Lakicevic, I. S. 1981. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **26**, p. 65.

Roberts, G. E. and Kaufman, H. 1966. **Table of Laplace Transforms**, W. B. Saunders Company.

Rose, M. E. 1967. **Elementary Theory of Angular Momentum**, John Wiley and Sons.

Slater, L. J. 1960. **Confluent Hypergeometric Functions**, Cambridge University Press.

Tricomi, F. G. 1954. **Funzioni Ipergeometriche Confluents**, Edizioni Cremonese.

Vainshtein, L. A. and Vinogradov, A. V. 1970. *Journal of Physics* **B3**, p. 1090.

Watson, G. N. 1966. **A Treatise on the Theory of Bessel Functions**, Cambridge University Press.

Wiese, W. L. and Konjevic, N. 1992. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **47**, p. 185.

CAPÍTULO 5

FORMALISMO SEMICLÁSSICO CONVERGENTE

5.1 Introdução

O alargamento e o deslocamento de linhas espectrais emitidas (ou absorvidas) por átomos neutros e íons em plasmas são causados por numerosos processos, conforme vimos no Capítulo 1.

Nossos estudos limitam-se a plasmas localmente homogêneos e em equilíbrio termodinâmico. Neste Capítulo desenvolveremos uma teoria que denominamos de **Formalismo Semiclássico Convergente** que pode ser aplicada para átomos neutros e íons. Assumiremos que as condições de temperatura e pressão do plasma são tais que alargamentos e deslocamentos das linhas são provocados principalmente por colisões (eletrônicas e iônicas) e pelo ***efeito Doppler***, sendo esse último processo cerca de uma dezena de vezes menos importante que o primeiro.

A forma da linha devido ao ***efeito Doppler*** é descrita por uma gaussiana [Vainshtein e Sobel´man (1959)] dada por:

$$F_D = (\pi^{1/2}\ \omega_D)^{-1} \exp\left[-(\omega - \omega_o)\ 2/\omega_D^2 \right], \tag{5.1.1}$$

em que a ***largura Doppler*** da linha é $\omega_D = \omega_o\ v/c$, sendo ω_o e v, respectivamente, a freqüência da linha e a velocidade média das partículas emissoras.

O efeito provocado pelas colisões pode ser calculado quântica ou semiclassicamente, resultando em uma forma de linha $F(\omega)$ que contém todas as contribuições dos diferentes perturbadores constituintes do plasma.

A forma de linha observada $I(\omega)$ é, então, calculada como a convolução das curvas obtidas para cada um dos efeitos individualmente, isto é:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_D(\omega)\, F(\omega - \omega')\, d\omega' . \qquad (5.1.2)$$

Muitos resultados experimentais foram obtidos em diversos tipos de plasmas e simultaneamente várias teorias foram desenvolvidas para explicar a contribuição das colisões na forma das linhas observadas.

Para densidades eletrônicas relativamente baixas as linhas observadas resultam de transições que obedecem às regras usuais que se verificam em átomos não submetidos a perturbações externas. Nessas condições as linhas observadas são isoladas e denominadas ***permitidas***. Quando a densidade de íons do plasma se torna relativamente alta, a perturbação iônica pode induzir transições que, nas condições anteriores, não eram permitidas. Estas novas transições são denominadas ***proibidas*** [Vainsthein e Sobel´man (1959), Griem (1974), Barnard, Cooper e Smith (1974)].

Assim, ao lado de uma linha ***permitida*** pode surgir uma ***proibida***, ocorrendo a superposição das duas linhas. Contudo, o estudo da forma de linha neste último caso requer uma abordagem diferente daquela do primeiro caso.

Griem, Baranger, Kolb e Oertel (GBKO) (1959), Griem (1974) e Barnard, Cooper e Smith (1974), por exemplo, desenvolveram formalismos para tratar dos dois casos.

Neste Capítulo 5 utilizaremos uma **Teoria Semiclássica Convergente** apenas para estudar linhas isoladas [Cattani (1972), Walder (1982)].

Nos próximos itens mostramos o formalismo geral para obtenção da forma de linhas espectrais em plasmas e as hipóteses feitas nesse formalismo, que dão origem à **Teoria Semiclássica Convergente**, objeto principal de estudo deste Capítulo.

5.2 Teoria Geral de Forma de Linha Espectral Isolada

De acordo com que estudamos no Capítulo 3 (item 3.1), a ***forma de linha espectral isolada*** $F(\omega)$, originada pelas colisões dos perturbadores com o emissor no plasma, é calculada por meio da transformada de Fourier da ***função de correlação temporal*** $\phi(t)$, ou seja:

$$F(\omega) = \mathrm{Re}\left[\frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{i\omega t}\phi(t)\right]. \qquad (5.2.1)$$

Designando os estados inicial e final por ψ_I e ψ_F, respectivamente, da linha isolada $I \rightarrow F$, a função de correlação $\phi(t)$ é dada por:

$$\phi(t) = \rho_I\left[<\psi_I(0)\,|\,\vec{d}\,|\,\psi_F(0)> \;\cdot\; <\psi_F(t)\,|\,\vec{d}\,|\,\psi_I(t)>\right]_{Av}, \qquad (5.2.2)$$

em que ρ_I é a matriz densidade para o estado inicial, $\vec{d}$ o operador momento de dipolo elétrico que define a interação da onda electromagnética emitida com o emissor, t o intervalo de tempo da correlação e $[\;]_{Av}$ indica que deve ser feita a média sobre os estados internos dos perturbadores, média sobre os estados translacionais dos emissores e perturbadores e média sobre as orientações relativas entre os sistemas emissores e perturbadores.

A evolução temporal do sistema é descrito pelo operador unitário $T(t)$, que transforma a função de onda de acordo com a relação:

$$T(t) \mid \psi(0) > = \mid \psi(t) > . \qquad (5.2.3)$$

Se introduzirmos o operador evolução na função de correlação temporal, podemos escrevê-la como:

$$\phi_{IF}(t) = \rho_I \mid <\psi_F \mid \vec{d} \mid \psi_I > \mid^2 \left[<\psi_F \mid T^+(t) \mid \psi_F > \cdot <\psi_I \, T(t) \mid \psi_I > \right]_{Av} . \qquad (5.2.4)$$

Consideremos o operador Hamiltoniano do sistema átomos neutros (emissores), íons e elétrons dado por:

$$H = H_o + V_e(t) + V_i(t) , \qquad (5.2.5)$$

em que H_o é o Hami1toniano do sistema na ausência de perturbadores, e $V_e(t)$ e $V_i(t)$ são, respectivamente, as interações dependentes do tempo do emissor com todos os elétrons e íons do plasma .

A interação entre os átomos neutros não é levada em conta porque é desprezível comparada com $V_e(t)$ e $V_i(t)$. Por sua vez, o ***operador evolução temporal*** T(t) obedece à equação diferencial:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T(t) = \left[H_o + V_e(t) + V_i(t) \right] T(t) . \qquad (5.2.6)$$

Agora, vamos definir o operador T(t), que leva em conta as perturbações eletrônica e iônica, como um produto de operadores U_e (t) e $U_i(t)$, ou seja,

$$T(t) = U_e(t) \, U_i(t). \qquad (5.2.7)$$

Substituindo a expressão (5.2.7) na expressão (5.2.6), obteremos as seguintes equações diferenciais para $U_e(t)$ e $U_i(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_i(t) = \left[H_o + V_i(t)\right] U_i(t) \ , \qquad (5.2.8a)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_e(t) = U_i^{+}(t)\ V_e(t)\ U_i(t)\ U_e(t) \, . \qquad (5.2.8b)$$

Como os elétrons se movem com velocidade muito maiores do que a dos íons, estes podem ser considerados parados durante cada colisão elétron-emissor. Devido a isso consideramos em nossos cálculos os íons estáticos [GBKO (1959), Griem (1974)], isto é, consideraremos $V_i(t) = V_i$. Portanto, o operador $U_i(t)$ fica escrito de forma mais simples:

$$U_i(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(H_o + V_i\right) t \right] \ . \qquad (5.2.9)$$

O efeito provocado pelos íons na dinâmica dos elétrons está contido no pequeno deslocamento ΔE do nível que eles produzem. Porém, como $\tau_c \ \Delta E \ll 1$ (em que τ_c é o tempo de colisão elétron-emissor) e ΔE é pequeno comparado com o espaçamento entre os níveis, assumiremos que $H_o + V_i = H_o$.

Assim, a expressão (5.2.8b) se simplifica:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_e(t) \ = \ V_e^{*}(t)\ U_e(t) \, , \qquad (5.2.10a)$$

em que:

$$V_e^*(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_o t\right] V_e(t)\ \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_o t\right]. \quad (5.2.10b)$$

Esta aproximação permite que os efeitos de colisões eletrônicas e iônicas sejam desacopladas e estudadas separadamente, como passamos a fazê-lo.

Desse modo, a função de correlação assume a forma:

$$\phi_{IF}(t) = \rho_I |<\psi_F|\vec{d}|\psi_I>|^2 \left[<\psi_F|U_e^+(t) U_i^+|\psi_F> \cdot <\psi_I|U_e(t) U_i(t)|\psi_I>\right]_{Av}. \quad (5.2.11)$$

Introduzindo os projetores:

$$\sum_m |\psi_m><\psi_m| \quad \text{e} \quad \sum_n |\psi_n><\psi_n|,$$

a expressão (5.2.11) ficará:

$$\phi_{IF}(t) = \rho_I |<\psi_F|\vec{d}|\psi_I>|^2 \sum_{mn} \Big[<\psi_F|U_e^+(t)|\psi_m> \cdot <\psi_m|U_i^+(t)\psi_F> \times$$

$$\times <\psi_i|U_e(t)|\psi_n> \cdot <\psi_n|U_i(t)|\psi_I>\Big]_{Av}, \quad (5.2.12)$$

em que a média indicada (Av) pode ser feita separadamente para os elétrons e íons, como indicamos a seguir:

$$\phi_{IF}(t) = \rho_I |\langle\psi_F|\vec{d}|\psi_I\rangle|^2 \sum_{mn} \left[\langle\psi_F|U_e^+(t)|\psi_m\rangle \cdot \langle\psi_n|U_e(t)|\psi_I\rangle \right]_{Av}^{elétrons} \times$$

$$\times \left[\langle\psi_m|U_i^+(t)|\psi_F\rangle \cdot \langle\psi_I(t)\,|\,U_i(t)|\psi_n\rangle \right]_{Av}^{íons} . \qquad (5.2.13)$$

Para calcular as médias indicadas acima precisamos definir como são as perturbações geradas pelos elétrons e íons.

Como dissemos, os íons são considerados estáticos durante as colisões eletrônicas. Assim, podemos afirmar [GBKO (1959)] que as colisões eletrônicas ocorrem na presença de um campo elétrico estático $\vec{F}$ criado instantaneamente pelos íons, dado pela ***distribuição de Holtsmark*** W(F), sendo esta aproximação chamada ***quase estática***.

As funções de onda ψ_n do sistema são autofunções do operador H_o, com autovalores E_n^o, isto é:

$$H_o|\psi_n\rangle = E_n^o|\psi_n\rangle . \qquad (5.2.14)$$

Admitindo que o campo elétrico estático $\vec{F}$ provoca no emissor um ***efeito Stark de segunda ordem***, temos

$$U_i(t)|\psi_n\rangle \cong e^{\frac{i}{\hbar}(E_n^o - \alpha_n F^2)t} \cdot$$

$$\cdot \left[|\psi_n\rangle + \sum_{j\neq n} |\psi_j\rangle\langle\psi_j|V_i|\psi_n\rangle / E_n + \ldots \right] , \qquad (5.2.15)$$

em que: $v_i = \vec{d}.\vec{F}$ e $\vec{F} = \sum_j{}' \vec{F}_j(t)$. Portanto, teremos:

$$< \psi_I | U_i(t) | \psi_n > \ = \ e^{\frac{i}{\hbar}(E_I^o - \alpha_I F^2)t} \ \delta_{In} \, . \qquad (5.2.16)$$

Desse modo, o termo correspondente à perturbação iônica fica:

$$\left[< \psi_m | U_i^+(t) | \psi_F > \cdot < \psi_I | U_i(t) | \psi_n > \right]_{Av}^{íons} =$$

$$= e^{-iw_{IF}t} \cdot \left[e^{\frac{i}{\hbar}(\alpha_I - \alpha_F)F^2 t} \ \delta_{In} \ \delta_{mF} \right]_{Av}^{íons} \, , \qquad (5.2.17)$$

em que $W_{IF} = (E_F^o - E_I^o)/\hbar$ e, conseqüentemente, a função de correlação se reduz a:

$$\phi_{IF}(t) \ = \ \rho_I |< \psi_F | \vec{d} | \psi_I >|^2 \ \left[\psi_F | U_e^+(t) | \psi_F > \cdot < \psi_I | U_e(t) | \psi_I > \right]_{Av}^{elétrons} \times$$

$$\times \, e^{-iw_{IF}t} \left[e^{\frac{i}{\hbar}(\alpha_I - \alpha_F)F^2 t} \right]_{Av}^{íons} \, . \qquad (5.2.18)$$

A contribuição das colisões eletrônicas na função de correlação pode ser calculada a partir da expressão (5.2.10a) para o operador $U_e(t)$. Dessa equação temos que $U_e(t)$ é dado por:

$$U_e(t) = \Im\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_e^*(t')\,dt'\right)\right], \qquad (5.2.19)$$

sendo $\Im$ o ***operador ordenação temporal*** ou ***operador de Dyson***. A perturbação criada pelas colisões entre os elétrons e o emissor está contida no operador $V_e^*(t)$, e as colisões devem ser consideradas na ordem cronológica em que ocorrem.

O problema da ordenação temporal das colisões é extremamente complicado, pois, devido ao longo alcance das forças eletromagnéticas, o emissor está interagindo, num mesmo instante t, com muitos perturbadores e, além disso, a perturbação criada por uma colisão num instante $t + \Delta t$ encontra o emissor perturbado pela colisão ocorrida no instante t, o que gera um efeito cumulativo das colisões. Além disso, devemos considerar as interações entre os perturbadores.

Para resolver esse problema, Baranger (1958a,b) introduz duas aproximações: a primeira considera os perturbadores estatisticamente independentes, isto é, não existe correlação entre eles; e a segunda supõe válida a ***aproximação de impacto***.

A ***aproximação de impacto*** permite resolver o problema da ordenação temporal das colisões e constitui a hipótese fundamental da Teoria Geral de Forma de Linha Espectral.

Aproximação de impacto e Condições de Validade

Fundamentalmente, a ***aproximação de impacto*** consiste em supor que duas ou mais colisões fortes não ocorrem simultaneamente e que o intervalo de tempo entre elas é muito

maior que o tempo de colisão τ_c. Esta hipótese leva à conclusão de que a interação média entre o emissor e perturbadores é fraca.

A ***aproximação de impacto*** é válida quando estiverem satisfeitas as condições acima, o que quer dizer que o alargamento ω_e e o deslocamento S_e provocados pelas colisões com um dado perturbador, geralmente elétrons, devem ser menores que o inverso do tempo de colisão. Como ω_e e S_e são da mesma ordem de grandeza, podemos escrever que:

$$\omega_e << \tau_c^{-1} \ ; \ \tau_c \equiv \frac{\rho_m}{v} \ \text{e} \ \sigma^* = \frac{\omega_e \, \rho_m}{v} << 1 \ , \qquad (5.2.20a\text{-}c)$$

em que ρ_m é a distância média entre os emissores e v a velocidade do perturbador.

Baranger (1958a,b) mostra que, como conseqüência dessas aproximações, a interação dependente do tempo entre os elétrons e o emissor pode ser substituída por uma interação efetiva constante representada pelo operador não Hermitiano H_{IF}, calculado a partir dos elementos de matriz S_{II} e S_{FF} da matriz de espalhamento S dos estados inicial e final. Ou seja:

$$\left[<\psi_F | U_e^+(t) | \psi_F> \ \cdot \ <\psi_I | U_e(t) | \psi_I> \right]_{Av} \cong e^{(i/\hbar) H_{IF} t} = e^{-i(\omega_e + iS_e)t}$$

(5.2.21)

em que:

$$H_{IF} = -i\left[1 - S_{II} S_{FF}^+\right]_{Av} \ , \qquad S_{kk} = <\psi_k | S | \psi_k> \ ,$$

(k = I ou F) são os elementos diagonais da matriz S de espalhamento entre o elétron e o emissor. A semilargura ω_e e o deslocamento S_e, devido às colisões eletrônicas, são dados por:

$$\omega_e = -\,\text{Im} \ H_{IF} \ , \qquad S_e = R_e \ H_{IF} \qquad (5.2.22,23)$$

Escrevendo explicitamente a média $\left[1 - S_{II}\, S^{+}_{FF}\right]_{Av}$ para um perturbador qualquer, temos:

$$H_{IF} = -\,i\; 2\pi N \int_{o}^{\infty} db\; b \int_{o}^{\infty} dv\; v\; F(v) \sum_{n} \rho_n \cdot \langle n | \left(1 - S_{II} S^{+}_{FF}\right) | n \rangle ,$$

(5.2.24)

em que N é a densidade de perturbadores, b o parâmetro de impacto da colisão, v a velocidade relativa entre emissor e perturbador, F(v) é a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, $|n\rangle$ os estados internos dos perturbadores e ρ_n a probabilidade de encontrar um perturbador no estado $|n\rangle$.

Uma análise da expressão (5.2.24) mostra que existe uma correlação entre os estados final e inicial dos perturbadores, pois:

$$\langle n | S_{II}\; S^{+}_{FF} | n \rangle \;=\; \sum_{n'} \langle n | \, S_{II} | n' \rangle \;\cdot\; \langle n' | S^{+}_{FF} | n \rangle .$$

Quando não há mudança do estado do perturbador durante a colisão, o que corresponde a considerar apenas n = n', a matriz de espalhamento S pode ser escrita na forma exponencial, definindo o que denominamos de **Formalismo Semiclássico Convergente,** como mostraremos no item seguinte (5.3).

No caso em que há mudança de estado dos perturbadores, todos os termos do tipo $n \neq n'$ devem ser levados em conta e, conseqüentemente, a matriz de espalhamento S não pode ser calculada na forma exponencial, sendo necessário utilizar o tratamento de Anderson (1949).

Como os perturbadores no nosso caso são os elétrons e portanto não possuem estados internos, escrevemos H_{IF} como:

$$H_{IF} = -\, i\, 2\pi N \int_o^\infty db\, b \int_o^\infty dv\, v\, F(v) \cdot \left[1 - S_{II} S_{FF}^{+}\right]. \quad (5.2.25)$$

Agora, podemos voltar à expressão (5.2.18) para a função de correlação $\phi_{IF}(t)$ e calcular o termo correspondente às colisões eletrônicas. Então, substituindo a expressão (5.2.21) na expressão (5.2.18) e fazendo a média sobre a contribuição iônica, resultará [Walder (1982)]:

$$IF(t) = |\langle \psi_F | \vec{d} | \psi_I \rangle|^2 \cdot \int_0^\infty w(F)\ dF \cdot \int_0^\infty dt' \times e^{-i\left(w_{IF} - i\omega_e + S_e + \frac{2\pi}{e^2} C_4 F^2 \right) t'}$$

(5.2.26)

Finalmente, podemos calcular a forma da linha, que leva em conta os efeitos dos íons e elétrons, resultando em:

$$F(w) = \frac{1}{\pi} R_e \int_0^\infty dt\ e^{iwt} \int_0^\infty w(F)\ dF\ e^{-i\left(w_{IF} - i\ \omega_e + S_e + \frac{2\pi}{e^2} C_4 F^2 \right) t}.$$

(5.2.27)

em que foi usada a notação de GBKO (1959), quando escrevemos $\alpha_I - \alpha_F = \frac{2\pi}{e^4} C_4$, sendo C_4 o ***parâmetro Stark quadrático***.

Portanto, integrando no tempo a expressão acima, virá:

$$F(w)=\frac{\omega_e}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{w(F)\,dF}{\omega_e^2+\left[w-w_{IF}-S_e-\frac{2\pi}{e^2}\,C_4\,F^2\right]^2}\,. \qquad (5.2.28)$$

Novamente introduzindo a notação adotada por GBKO (1959), obtemos a ***forma reduzida da linha j(x,α)*** em unidades adimensionais:

$$j(x,\alpha)=\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{w_H(\beta)\,d\beta}{1+(x-\alpha^{4/3}\beta^2)^2}\quad , \qquad (5.2.29)$$

em que:

$$x=\frac{w-w_{IF}-S_e}{\omega_e}\,, \qquad \alpha=\left(\frac{2\pi C_4}{\omega_e\,\rho_m^4}\right)^{1/4}\,, \qquad \rho_m=\left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{1/3}\,,$$

(5.2.30a-c)

e:

$$w_H(\beta) = w_H(F/F_o)\,, \quad F_o = 2.61\; e\; N^{2/3}\,. \qquad (5.2.30d,e)$$

O alargamento ω_e e o deslocamento S_e eletrônicos dados pelas expressões (5.2.22,23) dependem do operador H_{IF} que, por sua vez, é calculado a partir dos elementos da matriz S_{II} e S^{+}_{FF}, estudada no próximo item.

Outras equações para o alargamento e deslocamento devido às colisões iônicas são discutidas e mostradas no item 5.6.

5.3 Cálculo da Matriz de Espalhamento S na Forma Convergente

Neste item mostramos como calcular o elemento da matriz <n|S|n> da matriz de espalhamento S e como esta pode ser escrita na forma convergente.

Como o Hamiltoniano do emissor é dado por $H=H_o+V(t)$, podemos obter a evolução temporal do sistema utilizando o operador unitário T(t) na **representação de Heisenberg**:

$$T(t) = U_o^{-1} U, \qquad (5.3.1a)$$

em que:

$$U_o = e^{-i\frac{H_o}{\hbar}t} \quad e \quad U = e^{-i\frac{H}{\hbar}t}. \qquad (5.3.1b,c)$$

Por sua vez, o operador de evolução temporal T(t) obedece à equação diferencial:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}T(t) = e^{i\frac{H_o}{\hbar}t} \; V(t) \; e^{-i\frac{H_o}{\hbar}t} T(t), \qquad (5.3.2)$$

com a condição inicial $T(-\infty) = I$, sendo I a matriz unitária.

Como sabemos [Davydov (1968)], os elementos de matriz $T_{mn}(t)$ estão relacionados com a matriz de espalhamento S(t) por intermédio da expressão:

$$T_{mn}(t) = S_{mn}(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, V_{mn}(t')}, \qquad (5.3.3)$$

Por outro lado, os elementos de matriz do operador $T_{mn}(t)$ satisfazem a equação diferencial indicada abaixo:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}T_{mn}(t) = <m|i\hbar\frac{\partial}{\partial t}T(t)|n> =$$
$$= \sum_k <m|e^{i\frac{H_o}{\hbar}t}V(t)\,e^{-i\frac{H_o}{\hbar}t}|k>\cdot<k|T(t)|n>\,,$$

ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial t}T_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_k V_{mk}(t)\,T_{kn}(t)\,e^{i\omega_{mk}t}\,, \qquad (5.3.4a)$$

em que:

$$V_{mk}(t) = <m|V(t)|k>\,, \qquad T_{kn}(t) = <k|T(t)|n>\,,$$

$$\omega_{mk} = (E_m - E_k)/\hbar\,. \qquad (5.3.4b\text{-}d)$$

A partir da expressão (5.3.3), podemos verificar que:

$$|T_{mn}|^2 = |S_{mn}|^2\,. \qquad (5.3.5)$$

Derivando em relação ao tempo t a expressão (5.3.3), virá:

$$\frac{\partial}{\partial t}T_{mn}(t) = \frac{\partial}{\partial t}S_{mn}(t)\,\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}dt'\,V_{mm}(t')\right] -$$

$$-\frac{i}{\hbar}V_{mm}(t)\,S_{mn}(t)\,\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}dt'\,V_{mm}(t)\right]. \qquad (5.3.6)$$

Substituindo (5.3.6) em (5.3.4a), vemos que um elemento de matriz qualquer S_{mn} tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{mn}(t) = \frac{i}{\hbar} V_{mm}(t)\, S_{mn}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_k V_{mk}(t) S_{kn}(t) \exp\left[i\omega_{mk} t + i\eta_{mk}(t)\right] \tag{5.3.7a}$$

em que:

$$\eta_{km}(t) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt' \cdot \left[V_{mm}(t') - V_{kk}(t')\right]. \tag{5.3.7b}$$

Como estamos interessados em obter somente termos diagonais de S_{mn}, isto é, S_{II} e S^{+}_{FF}, vamos analisar o elemento de matriz $S_{nn}(t)$ que obedece à equação diferencial indicada a seguir:

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{nn}(t) = \frac{i}{\hbar} V_{nn}(t)\, S_{nn}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_k V_{nk}(t) S_{kn}(t) \exp\left[i\omega_{nk} + i\eta_{nk}(t)\right]. \tag{5.3.8}$$

Porém:

$$\sum_k V_{nk}(t) S_{kn}(t) \exp\left[i\omega_{nk} t + i\eta_{nk}(t)\right] = V_{nn}(t)\, S_{nn}(t) \exp\left[i\omega_{nn} t + i\eta_{nn}(t)\right] +$$

$$+ \sum_k{}' V_{nk}(t) S_{kn}(t) \exp\left[i\omega_{nk} t + i\eta_{nk}(t)\right],$$

em que o símbolo $\sum_k{}'$ indica a soma sobre todos os possíveis valores de k exceto $k=n$. Assim, a expressão (5.3.8) fica dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{nn}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k{}' V^*_{nk}(t) S_{kn}(t) , \qquad (5.3.9a)$$

em que:

$$V^*_{nk}(t) = V_{nk}(t) \exp\left[i\omega_{nk} t + i\eta_{nk}(t)\right] . \qquad (5.3.9b)$$

Para resolver a expressão (5.3.9a) precisamos conhecer o elemento de matriz não diagonal $S_{kn}(t)$ da matriz de espalhamento que é obtido por meio da expressão (5.3.7a):

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{kn}(t) = -\frac{i}{\hbar} V^*_{kn}(t) S_{nn}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq k}{}' V^*_{km}(t) S_{mn}(t) \quad . \qquad (5.3.10)$$

Integrando a expressão acima, virá [Yamamoto (1977)]:

$$S_{kn}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt_1 V^*_{kn}(t_1) S_{nn}(t_1) - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq k}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 V^*_{km}(t_1) S_{mn}(t_1) \quad . \qquad (5.3.11)$$

Substituindo a expressão acima na expressão (5.3.9a), temos a seguinte equação diferencial a ser obedecida pelo elemento diagonal $S_{nn}(t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{nn}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 V^*_{nk}(t) V^*_{kn}(t_1) S_{nn}(t_1) -$$

$$- \frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \sum_{m \neq k}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 V^*_{nk}(t) V^*_{km}(t_1) S_{mn}(t_1) . \qquad (5.3.12)$$

Repetindo os cálculos dos elementos não diagonais de $S_{nm}(t)$ por meio de expressões similares à expressão (5.3.10) e substituindo na expressão acima, obteremos $\frac{\partial}{\partial t}S_{nn}(t)$ como uma série de potência de $(i\hbar)^{-1}$ que contém apenas o elemento diagonal $S_{nn}(t)$. Assim, [Murphy e Boggs (1966), Yamamoto (1977)]:

$$\frac{\partial}{\partial t}S_{nn}(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 V^*_{nk}(t)\, V^*_{kn}(t_1)\, S_{nn}(t_1) +$$

$$+ \frac{i}{\hbar^3}\sum_k{}' \sum_{m\neq k}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V^*_{nk}(t)\, V^*_{km}(t_1)\, V^*_{mn}(t_2)\, S_{nn}(t_2) + \dots$$

(5.3.13)

Os termos de ordem superior na expressão acima podem ser obtidos tomando-se como modelo os dois termos dados nessa mesma expressão.

Embora $\frac{\partial}{\partial t}S_{nn}(t)$ seja expresso em termos de $S_{nn}(t)$ e não contenha quaisquer elementos não diagonais, a expressão não pode ser calculada facilmente, desde que os elementos diagonais aparecem dentro do sinal de integração. Entretanto, podemos usar a relação:

$$S_{nn}(t_1) = S_{nn}(t) + \int_t^{t_1} dt' \frac{\partial}{\partial t'} S_{nn}(t'), \qquad (5.3.14)$$

de forma que, substituindo-se a expressão (5.3.13) na expressão acima, resultará:

$$S_{nn}(t_1) = S_{nn}(t) + \frac{1}{\hbar^2}\sum_k{}' \int_{t_1}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt_1' \, V_{nk}^*(t') \, V_{kn}^*(t_1') \, S_{nn}(t_1') + \ldots \quad . \tag{5.3.15}$$

Substituindo (5.3.15) e o termo equivalente $S_{nn}(t_2)$ na expressão (5.3.12), teremos:

$$\frac{\partial}{\partial t}S_{nn}(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 V_{nk}^*(t) \, V_{kn}^*(t_1) \times$$

$$\times \left[S_{nn}(t) + \frac{1}{\hbar^2}\sum_k{}' \int_{t_1}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt_1' \, V_{nk}^*(t') \, V_{kn}^*(t_1') \, S_{nn}(t_1') + \ldots \right] +$$

$$+ \frac{i}{\hbar^3}\sum_k{}' \sum_{m \neq k}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V_{nk}^*(t) \, V_{km}^*(t_1) \, V_{mn}^*(t_2) \times$$

$$\times \left[S_{nn}(t) + \frac{1}{\hbar^2}\sum_k{}' \int_{t_1}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt_1' \, V_{nk}^*(t') \, V_{kn}^*(t_1') \, S_{nn}(t_1') + \ldots \right] .$$

Aqui, novamente, colocamos $S_{nn}(t'_1)$ em termos de $S_{nn}(t)$ segundo a expressão (5.3.15), e assim sucessivamente, de forma que podemos colocar $S_{nn}(t)$ em evidência. Desse modo, teremos:

$$\frac{\partial}{\partial t}S_{nn}(t) = \left[-\frac{1}{\hbar^2}\sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 V_{nk}^*(t) \, V_{kn}^*(t_1) + \right.$$

$$\left. + \frac{i}{\hbar^3}\sum_k{}' \sum_{m \neq k}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V_{nk}^*(t) \, V_{km}^*(t_1) \, V_{kn}^*(t_2) + \ldots \right] S_{nn}(t) \, , \tag{5.3.16}$$

em que explicitamos apenas os dois primeiros termos.

Integrando a expressão (5.3.16) (lembrar que $\frac{\partial S_{nn}(t)}{\partial t} \equiv \frac{dS_{nn}(t)}{dt}$), virá:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial S_{nn}(t)}{S_{nn}(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[-\frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \, V_{nk}^*(t) \, V_{kn}^*(t_1) + \right.$$

$$\left. + \frac{i}{\hbar^3} \sum_k{}' \sum_{m \neq k}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V_{nk}^*(t) \, V_{km}^*(t_1) \, V_{kn}^*(t_2) + ... \right].$$

Chamando:

$$A_n(t) = + \frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{t} dt_1 V_{nk}^*(t) \, V_{kn}^*(t_1) -$$

$$- \frac{i}{\hbar^3} \sum_k{}' \sum_{m \neq k}{}' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V_{nk}^*(t) \, V_{km}^*(t_1) \, V_{kn}^*(t_2) + ...$$

teremos:

$$S_{nn}(+\infty) = S_{nn}(-\infty) \, e^{-A_n(t)}, \qquad (5.3.17)$$

em que n = I ou F.

A matriz de espalhamento escrita na forma exponencial indicada pela expressão (5.3.17) é a essência do que chamamos de **formalismo convergente**. Como veremos a seguir, é possível descrever as interações fortes e fracas de modo contínuo em função do ***parâmetro de impacto*** b sem que apareçam divergências nas probabilidades de transição quando $b \to 0$ (região de colisões “fortes”).

Na expressão de $A_n(t)$ podemos considerar apenas o primeiro termo da expansão, pois a maior contribuição para a probabilidade de transição é dada quando V(t) é grande o suficiente para provocar transições entre os níveis de energia do emissor.

Como a dependência da probabilidade de transição em V(t) é exponencial, quando V(t) é grande os termos de ordem superior são pequenos comparados com o primeiro termo e, portanto, podem ser desprezados. Desse modo, resulta [Murphy e Boggs (1966)]:

$$A_n(t) \cong \frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{t} dt_1 V_{nk}^*(t)\, V_{kn}^*(t_1)\,.$$

Levando em conta ainda que $n_{nk}(t) - n_{kn}(t) \cong 0$, a expressão acima ficará:

$$A_n(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{t} dt_1 V_{nk}(t)\, V_{kn}(t_1)\, e^{i\omega_{nk}(t-t_1)}.$$

A integração em t_1 indicada na expressão acima pode ser feita considerando $t - t_1 = \tau$. Assim:

$$A_n(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{0}^{t} d\tau\, V_{nk}(t)\, V_{kn}(t-\tau)\, e^{i\omega_{nk}\tau}. \qquad (5.3.18)$$

Como os operadores $V_{nk}(t)$ e $V_{kn}(t-\tau)$ são Hermitianos e o potencial de interação pode ser escrito como a ***transformada de Fourier*** de uma função G(ω) que descreve a interação no espaço de energia, virá:

$$V_{kn}(t-\tau)=V_{nk}^{+}(t-\tau)\ , \qquad G(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ V(t)\ e^{i\omega t}\ , \tag{5.3.19,20}$$

e portanto $A_n(t)$ fica:

$$A_n(t)=\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \int_0^{\infty} d\tau\ e^{i\omega_{nk}\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dt < n\ | \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, G(\omega)\ \ e^{-i\omega t}|k> \times$$

$$\times <n\ | \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'\ G(\omega')\ e^{-i\omega'(t-\tau)}|k>^{+}.$$

A integral acima tem como resultado [Murphy e Boggs (1966)]:

$$A_n(t)=\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[\pi\delta(\omega_{nk}-\omega)+iP(\frac{1}{\omega_{nk}-\omega})\right] |<n\ |G\ (\omega)\ |k>|^2, \tag{5.3.21}$$

em que P indica a parte principal.

Introduzindo as funções Γ_k e ϕ_k , a expressão acima será escrita na forma:

$$A_n(t)=\frac{1}{2}\ \Gamma_k + i\phi_k\ \ , \tag{5.3.22a}$$

em que:

$$\Gamma_k=\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \ |<n\ |G\ (\omega_{nk})\ |k>|^2\ \ , \tag{5.3.22b}$$

$$\phi_k = \frac{2\pi}{\hbar^2}\sum_k{}' \, P \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \frac{|< n \, |G\,(\omega_{nk})\, |k>|^2}{\omega_{nk} - \omega} \, . \qquad (5.3.22c)$$

Em vista das expressões acima, a matriz de espalhamento $S_{KK}(+\infty)$ será escrita na forma:

$$S_{KK}(+\infty) \; = \; e^{-\frac{1}{2}\Gamma_k \; - \; i\phi_k} \, , \qquad (5.3.23)$$

em que tomamos, no instante inicial, $S_{KK}(+\infty) \; = \; 1$.

As expressões (5.3.22b,c) que representam, respectivamente, Γ_k e ϕ_k, mostram que essas funções dependem dos elementos de matriz das transições virtuais do nível considerado na presença da perturbação eletrônica.

5.4 Cálculo do Alargamento e do Deslocamento Eletrônico

Agora estamos em condições de calcular o alargamento e o deslocamento eletrônicos de uma linha isolada $I \; \rightarrow \; F$ dados, respectivamente, pelas expressões (5.2.22,23), que dependem do produto dos elementos S_{II} e S^{+}_{FF} da matriz de espalhamento S .

Esses elementos de matriz podem ser escritos usando os resultados do item anterior (5.3), na seguinte forma:

$$<\psi_I|S|\psi_I> \; = \; S_{II} = e^{-\frac{1}{2}\Gamma_I - i\phi_I} \, , \qquad (5.4.1)$$

$$<\psi_F|S^+|\psi_F> \; = \; S^+_{FF} = e^{-\frac{1}{2}\Gamma_F - i\phi_F} \, , \qquad (5.4.2)$$

e, por conseguinte:

$$<\psi_I|S|\psi_I><\psi_F|S^+|\psi_F \; = \; e^{-\frac{1}{2}\Gamma_{IF} - i\phi_{IF}} \, , \qquad (5.4.3a)$$

em que:

$$\Gamma_{IF} \; = \Gamma_I + \; \Gamma_F \, , \qquad \phi_{IF} \; = \; \phi_I - \phi_F \; . \qquad (5.4.3b,c)$$

Como estamos interessados no cálculo de alargamentos e deslocamentos de linhas emitidas por átomos neutros do plasma, sendo os perturbadores elétrons, podemos escrever o operador H_{IF} dado pela expressão (5.2.24) como:

$$H_{IF} \; = - \; i2\pi N \int_0^\infty db \; b \int_0^\infty dv \; v \; F(v) \left[1 - e^{-\frac{1}{2}\Gamma_{IF} - i\phi_{IF}} \right] . \qquad (5.4.4)$$

A semilargura ω_e e o deslocamento S_e eletrônicos, medidos em hertz, são dados por:

$$\omega_e = N \int_0^\infty db \; b \int_0^\infty dv \; v \; F(v) \left[1 - \; \cos(\phi_{IF}) \, e^{-\frac{1}{2}\Gamma_{IF}} \right] \quad , \qquad (5.4.5)$$

$$S_e = - N \int_0^\infty db \; b \int_0^\infty dv \; v \; F(v) \left[\operatorname{sen}(\phi_{IF}) \, e^{-\frac{1}{2}\Gamma_{IF}} \right] \quad . \qquad (5.4.6)$$

Para calcular as funções Γ_{IF} e ϕ_{IF}, precisamos calcular a ***transformada de Fourier*** $G(\omega)$ do potencial de interação $V(t)$ entre o elétron e o átomo emissor, o que faremos a seguir.

5.4.1 Cálculo de G(ω)

Para calcular $G(\omega)$, definido pela expressão (5.3.21), vamos considerar o potencial $V(t)$, entre um elétron e átomo neutro, escrito como uma expansão multipolar, ou seja:

$$V(t) = -e \sum_{\ell m} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \frac{Y_\ell^m(\theta,\varphi)}{r^{\ell+1}} T_\ell^m, \qquad (5.4.1.1)$$

em que r é a posição do elétron em relação ao centro de massa do átomo, T_ℓ^m o multipolo de ordem ℓ definido como [Cattani (1968), Bassalo (2006)]:

$$T_\ell^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int_{V'} \rho(\vec{r}\,')\, r'^{\ell}\ \bar{Y}_\ell^m\ (\theta',\varphi')\, dV'\ , \qquad (5.4.1.2)$$

em que r', θ', φ' são as coordenadas das partículas constituintes do átomo medidas no centro de massa deste, e $\bar{Y}_\ell^m(\theta,\varphi)$ é o complexo conjugado do ***harmônico esférico*** [Jackson (1992)].

Desse modo, a função $G(\omega)$ fica escrita na seguinte forma:

$$G(\omega) = -\frac{e}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{i\omega t} \sum_{\ell m} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \frac{Y_\ell^m(\theta,\varphi)}{r^{\ell+1}} T_\ell^m. \qquad (5.4.1.3)$$

Levando em conta somente as interações de dipolo e quadrupolo, teremos:

$$G(\omega) = G_{dipolo}(\omega) + G_{quadrupolo}(\omega) + ... \quad . \qquad (5.4.1.4)$$

Consideremos a trajetória do elétron de velocidade $\vec{v}$ como sendo uma reta contida no plano (ZY), conforme mostra a Figura 5.4.1.
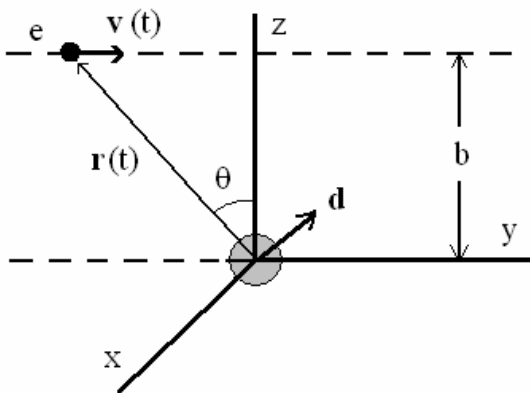
Figura 5.4.1.

A Figura 5.4.1 indica que a distância $r(t)$ entre o elétron e o átomo é dada por:

$$r(t) = (z^2 + y^2)^{1/2} = (b^2 + v^2t^2)^{1/2}, \qquad (5.4.1.5)$$

em que b é o ***parâmetro de impacto*** da colisão, e:

$$\cos\theta = \frac{b}{(b^2 + v^2t^2)^{1/2}} \, , \qquad \text{sen}\theta = \frac{vt}{(b^2 + v^2t^2)^{1/2}} \, .$$

(5.4.1.6,7)

(a) **Interação dipolar**

O termo ℓ = 1 na expressão (5.4.1.1), correspondente à ***interação dipolar***, será dado por [lembrar que m = $-\ell,...,0,...,\ell$ e $Y_\ell^{-m} = (-1)^m \left(Y_\ell^m\right)^+$ em que (+) significa complexo conjugado]:

$$V_{dipolo}(t) = -\ e\ \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_m \frac{Y_1^m(\theta,\pi/2)}{r^2} T_1^m =$$

$$= -\ e \left[T_1^0 \frac{\cos\theta}{r^2} + \frac{i}{\sqrt{2}} (T_1^1 + T_1^{-1}) \frac{\text{sen}\theta}{r^2} \right].$$

Portanto:

$$G_{dipolo}(\omega) = -\frac{2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left[\frac{T_1^0\ b\ e^{i\omega t}}{(b^2+v^2t^2)^{3/2}} + \frac{i}{\sqrt{2}} (T_1^1 + T_1^{-1}) \frac{e^{i\omega t}\ vt}{(b^2+v^2t^2)^{3/2}} \right], \tag{5.4.1.8}$$

que resulta, efetuando as integrais (vide Apêndice C5-I):

$$G_{dipolo}(\omega) = -\frac{2e\omega}{2\pi v^2} \left[T_1^0\ K_1\left(\frac{\omega b}{v}\right) - \frac{\sqrt{2}}{2} (T_1^1 + T_1^{-1})\ K_0\left(\frac{\omega b}{v}\right) \right], \tag{5.4.1.9}$$

ou mudando de variável ω para $Z = \omega b/v$:

$$G_{dipolo}(Z) = G_1^d(Z) T_1^0 + G_2^d(Z) \frac{\sqrt{2}}{2}\ i(T_1^1 + T_1^{-1}), \tag{5.4.1.10a}$$

com:

$$G_1^d(Z) = -\frac{e}{\pi v b} Z\, K_1(Z) \ , \qquad G_2^d(Z) = -\frac{ei}{\pi v b} Z\, K_0(Z) \ .$$

(5.4.1.10b,c)

(b) **Interação quadrupolar**

O termo $\ell = 2$ na expressão (5.4.1.1), correspondente à ***interação quadrupolar***, será dado por [lembrar que m = $-\ell,...,0,...,\ell$ e $Y_\ell^{-m} = (-1)^m \left(Y_\ell^m\right)^+$, em que (+) significa complexo conjugado]:

$$V_{quadrupolo}(t) = -\ e \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_m \frac{1}{r^3}\, Y_2^m(\theta, \pi/2)\, T_2^m =$$

$$= -\ e \left[T_2^0 \ \frac{1}{r^3} \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) -\ i \sqrt{\frac{3}{2}}\ \frac{\mathrm{sen}\,\theta \cos\theta}{r^3} \left(T_2^1 + T_2^{-1} \right) \right] -$$

$$- \ e \left[\sqrt{\frac{3}{2}}\ \frac{\mathrm{sen}^2\theta}{r^3} \left(T_2^2 + T_2^{-2} \right) \right]. \qquad (5.4.1.11)$$

Assim, $G_{quadrupolo}(\omega)$ fica:

$$G_{quadrupolo}(\omega) = -\frac{e}{2\pi} \left\{ T_2^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ e^{i\omega t}}{(b^2+v^2t^2)^{3/2}} \left[\frac{3b^2}{2} \frac{1}{(b^2+v^2t^2)^{3/2}} - \frac{1}{2} \right] - \right.$$

$$\left. - i\sqrt{\frac{3}{2}} bv \left(T_2^1 + T_2^{-1}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ t\ e^{i\omega t}}{(b^2+v^2t^2)^{5/2}} - \frac{\sqrt{6}}{4} v^2 \left(T_2^2 + T_2^{-2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt\ t^2 e^{i\omega t}}{(b^2+v^2t^2)^{5/2}} \right\} .$$

(5.4.1.12)

Efetuando as integrais (vide Apêndice C5-I) e mudando a variável ω para a variável $Z = \omega b/v$, virá:

$$G_{quadrupolo}(\omega) = G_1^q(Z)T_2^0 + G_2^q(Z)\,(T_2^1 + T_2^{-1}) + G_3^q(Z)\,(T_2^2 + T_2^{-2})\,, \qquad (5.4.1.13a)$$

em que:

$$G_1^q(Z) = -\frac{e}{2\pi v b^2}\left[Z^2\,K_2(Z) - ZK_1(Z)\right],$$

$$G_2^q(Z) = -\frac{e}{2\pi v b^2}\sqrt{\frac{2}{3}}\,Z^2\,K_1(Z)\,,$$

$$G_3^q(Z) = \frac{e}{4\pi v b^2}\sqrt{\frac{2}{3}}\left[Z^2\,K_0(Z) + Z\,K_1(Z)\right]. \qquad (5.4.1.13b\text{-}d)$$

5.4.2 Cálculo das funções Γ_{IF} e ϕ_{IF}

As funções Γ_K e ϕ_K (com K = I,F), como já vimos no item 5.3, dependem dos elementos de matriz $|\langle n|G(\omega)|k\rangle|^2$, de acordo com as expressões (5.3.23b,c). Assim::

$$|\langle n|G(\omega)|k\rangle|^2 = |\langle n|G_{dipolo}(\omega) + G_{quadrupolo}(\omega) + \ldots\ |k\rangle|^2 =$$

$$= \langle n|G_d(\omega) + G_q(\omega)|k\rangle \cdot \langle k|G_d^+(\omega) + G_q^+(\omega)|n\rangle =$$

$$= \langle n|G_d(\omega)|k\rangle \cdot \langle k|G_d^+(\omega)|n\rangle + \langle n|G_d(\omega)|k\rangle \cdot \langle k|G_q^+(\omega)|n\rangle +$$

$$+ \langle n|G_q(\omega)|k\rangle \cdot \langle k|G_d^+(\omega)|n\rangle + \langle n|G_q(\omega)|k\rangle \cdot \langle k|G_q^+(\omega)|n\rangle\,. \qquad (5.4.2.1)$$

Os estados $|n>$ e $|k>$ escritos explicitamente em função do momento angular total j e de sua projeção m são dados por:

$$|n> = |n_\alpha \; j_\alpha \; m_\alpha > , \quad |k> = |n_k \; j_k \; m_k > \; .$$

Fazendo uma média sobre as projeções m do estado $|k>$, as funções Γ_K e ϕ_K tomam os seguintes aspectos:

$$\Gamma_K = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2j_\alpha + 1} \sum_{n_k j_k m_k m}{}' |< n_\alpha j_\alpha m_\alpha | G(\omega) | n_k j_k m_k >|^2 \quad ,$$

(5.4.2.2)

$$\phi_K = \frac{2\pi}{2j_\alpha + 1} \sum_{n_k j_k m_k m}{}' P \int_{-\infty}^{\infty} dw \; \frac{|< n_\alpha j_\alpha m_\alpha | G(\omega) | n_k j_k m_k >|^2}{\omega_{\alpha k} - \omega} \; .$$

(5.4.2.3)

Os elementos de matriz de $G(\omega)$ que aparecem nas expressões acima são calculados a seguir, utilizando as expressões (5.4.1.4), (5.4.10a-c) e (5.4.1.13a-d) que são dadas em função do operador momento multipolar T_ℓ^m.

Vamos, agora, deduzir uma equação auxiliar no cálculo desses elementos de matriz, considerando os operadores T_ℓ^m e $T_{\ell'}^{m'}$ e calculando a seguinte somatória:

$$\sum_{m_\alpha m_k} < n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_\ell^m | n_k j_k m_k > \cdot < n_k j_k m_k | \left(T_{\ell'}^{m'}\right)^+ | n_\alpha j_\alpha m_\alpha > .$$

(5.4.2.4)

Lembrando que $\left(T_{\ell'}^{m'}\right)^{+} = (-1)^{m'}\, T_{\ell'}^{-m'}$ e usando o ***teorema de Wigner-Eckart*** [Rose (1967), Bassalo e Cattani (2005)], a expressão acima ficará:

$$\sum_{m_\alpha m_k} (-1)^{m'} < n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_\ell^m | n_k j_k m_k > \cdot < n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_{\ell'}^{-m'} | n_\alpha j_\alpha m_\alpha > =$$

$$= \sum_{m_\alpha m_k} (-1)^{m'} < j_k \ell m_k m | j_\alpha m_\alpha > \cdot < j_\alpha \ell' m_\alpha - m' | j_k m_k > \times$$

$$\times < n_\alpha j_\alpha \| T_\ell \| n_k j_k > \cdot < n_k j_k \| T_{\ell'} \| n_\alpha j_\alpha > =$$

$$= \sum_{m_\alpha m_k} (-1)^{m'} (-1)^{\ell' - m'} \sqrt{\frac{2j_k+1}{2j_\alpha+1}} < j_k \ell m_k m | j_\alpha m_\alpha > \cdot < j_k \ell' - m_k - m' | j_\alpha - m_\alpha > =$$

$$\times < n_\alpha j_\alpha \| T_\ell \| n_k j_k > \cdot < n_k j_k \| T_{\ell'} \| n_\alpha j_\alpha > =$$

$$= \sqrt{\frac{2j_k+1}{2j_\alpha+1}} (-1)^{\ell'} (-1)^{j_k + \ell' - j_\alpha} \sum_{m_\alpha m_k} < j_k \ell m_k m | j_\alpha m_\alpha > \cdot < j_k \ell' m_k m' | j_\alpha m_\alpha > \times$$

$$\times < n_\alpha j_\alpha \| T_\ell \| n_k j_k > < n_k j_k \| T_{\ell'} \| n_\alpha j_\alpha > .$$

De posse desse resultado, a expressão (5.4.2.4) será escrita na forma:

$$\sum_{m_\alpha m_k} < n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_\ell^m | n_k j_k m_k > \cdot < n_k j_k m_k | \left(T_{\ell'}^{m'}\right)^{+} | n_\alpha j_\alpha m_\alpha > =$$

$$= A(j_k, j_\alpha, \ell') < n_\alpha j_\alpha \| T_\ell \| n_k j_k > \cdot < n_k j_k \| T_{\ell'} \| n_\alpha j_\alpha > \delta_{\ell \ell'}\, \delta_{mm'} .$$

Usando a definição das ***delta de Kronecker*** $\delta_{\ell\ell'}$ e $\delta_{mm'}$ (valores nulos para $\ell \neq \ell'$ e $m \neq m'$ e unitários quando são iguais), a expressão acima ficará [Rose (1967)]:

$$\sum_{m_\alpha m_k} <n_\alpha j_\alpha m_\alpha|T_\ell^m|n_k j_k m_k>\cdot<n_k j_k m_k|\left(T_{\ell'}^{m'}\right)^+|n_\alpha j_\alpha m_\alpha> =$$

$$= \sum_{m_\alpha m_k} |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha|T_\ell^m|n_k j_k m_k>|^2 = \sum_{m_\alpha m_k} <j_k \ell m_k m|j_\alpha m_\alpha>\cdot<n_\alpha j_\alpha\|T_\ell\|n_k j_k>|^2$$

$$= \sum_{m_\alpha m_k} |<j_k \ell m_k m|j_\alpha m_\alpha>|^2\cdot |<n_\alpha j_\alpha\|T_\ell\|n_k j_k|^2 = \frac{2j_\alpha+1}{3}|<n_\alpha j_\alpha\|T_\ell\|n_k j_k|^2.$$

Quando aplicamos essas relações na expressão (5.4.2.1), verificamos que:

$$\sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} <n_\alpha j_\alpha m_\alpha|G_d(\omega)|n_k j_k m_k>\cdot<n_k j_k m_k|G_q^+(\omega)|n_\alpha j_\alpha m_\alpha> =0,$$

$$\sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} <n_\alpha j_\alpha m_\alpha|G_q(\omega)|n_k j_k m_k>\cdot<n_k j_k m_k|G_d^+(\omega)|n_\alpha j_\alpha m_\alpha> =0.$$

Portanto sobram apenas os termos $G_d(\omega)G_d^+(\omega)$ e $G_q(\omega)G_q^+(\omega)$ na expressão (5.4.2.1), que passamos então a calculá-los, usando os valores de $G_d(\omega)$ e $G_q(\omega)$ dados pelas expressões (5.4.1.10a) e (5.4.1.13a).

Para o ***termo dipolar***, teremos:

$$\sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha | G_d(\omega) | n_k j_k m_k|^2 = \sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha | G_1^d(Z) T_1^0 +$$

$$+ G_2^d(Z) \frac{\sqrt{2}}{2} i \left(T_1^1 + T_1^{-1}\right) | n_k j_k m_k >|^2 \qquad \rightarrow$$

$$\sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha | G_d(\omega) | n_k j_k m_k|^2 = \sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} \left\{ \left[G_1^d(Z)\right]^2 |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_1^0 | n_k j_k m_k >|^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\left[G_2^d(Z)\right]^2 \left[|<n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_1^1 | n_k j_k m_k >|^2 + |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_1^{-1} | n_k j_k m_k >|^2 \right] \right\} =$$

$$= \frac{2j_\alpha + 1}{3} \left(\frac{e}{\pi v b}\right)^2 \sum_{n_k j_k} A(Z) |<n_\alpha j_\alpha \| T_1 \| n_k j_k >|^2,$$

(5.4.2.5a)

em que:

$$A(Z) = Z^2 \left[K_1^2(Z) + K_0^2(Z) \right]. \qquad (5.4.2.5b)$$

Por sua vez, o ***termo quadrupolar*** tomará a seguinte forma:

$$\sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha | G_q(\omega) | n_k j_k m_k|^2 = \sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha | G_1^q(Z) T_2^0 +$$

$$+ G_2^q(Z) \left[T_2^1 + T_2^{-1}\right] + G_3^q(Z) \left[T_2^2 + T_2^{-2}\right] | n_k j_k m_k >|^2 =$$

$$= \sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} G_1^q(Z)^2 |\langle n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_2^0 | n_k j_k m_k \rangle|^2 + G_2^q(Z)^2 \times$$

$$\times \left[|\langle n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_2^1 | n_k j_k m_k \rangle|^2 + |\langle n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_2^{-1} | n_k j_k m_k \rangle|^2 \right] +$$

$$+ G_3^q(Z)^2 \left[|\langle n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_2^2 | n_k j_k m_k \rangle|^2 + |\langle n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_2^{-2} | n_k j_k m_k \rangle|^2 \right] =$$

$$= \frac{2j_\alpha + 1}{15} \left(\frac{e}{\pi v b^2} \right) \sum_{n_k j_k} A_q(Z) |\langle n_\alpha j_\alpha \| T_2 \| n_k j_k \rangle|^2, \qquad (5.4.2.6a)$$

em que:

$$A_q(Z) = \frac{Z^4}{4} \left[K_2^2(Z) + 4K_1^2(Z) + 3K_0^2(Z) \right]. \qquad (5.4.2.6b)$$

Em vista dos resultados obtidos acima [expressões (5.4.2.5a,b,6a,b)], a soma dos elementos de matriz $G(\omega)$ será dada por:

$$\sum_{n_k j_k m_k m_\alpha} |\langle n_\alpha j_\alpha m_\alpha | G(\omega) | n_k j_k m_k |^2 = \frac{2j_\alpha + 1}{3} \left[\left(\frac{e}{\pi v b^2} \right) \sum_{n_k j_k} A(Z) \times \right.$$

$$\left. \times |\langle n_\alpha j_\alpha \| T_1 \| n_k j_k \rangle|^2 + \frac{2j_\alpha + 1}{15} \left(\frac{e}{v b^2} \right)^2 \sum_{n_k j_k} A_q(Z) |\langle n_\alpha j_\alpha \| T_2 \| n_k j_k \rangle|^2 \right].$$

Substituindo a expressão acima nas expressões (5.3.23b,c), obtemos Γ_K diretamente. Contudo, o valor de ϕ_K será conhecido depois do cálculo da integral indicada abaixo:

$$P\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{|<n_\alpha j_\alpha m_\alpha|G(\omega)|n_k j_k m_k|^2}{\omega_{nk}-\omega} =$$

$$= \frac{2j_\alpha+1}{3}\left(\frac{e}{vb}\right)^2 |<n_\alpha j_\alpha||T_1||n_k j_k>|^2 \times P\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dZ\ A(Z)}{Z_{nk}-Z} +$$

$$+ \frac{2j_\alpha+1}{15}\left(\frac{e}{\pi v b^2}\right)^2 |<n_\alpha j_\alpha||T_2||n_k j_k>|^2 P\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dZ\ A_q(Z)}{Z_{nk}-Z} \ .$$

A parte principal dessas integrais vale [GBKO (1959), Klarsfeld (1970), Deutsh e Klarsfeld (1973)]:

$$\frac{1}{\pi} P\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dZ\ A(Z)}{Z_{nk}-Z} = \pi Z^2\left[K_0(Z)I_0(Z)-K_1(Z)I_1(Z)\right] = B(Z) \ ,$$

$$\frac{1}{\pi} P\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dZ\ A_q(Z)}{Z_{nk}-Z} = Z^2\left[B(Z)+b(Z)-\pi K_1(Z)I_1(Z)\right] = B_q(Z) \ ,$$

em que:

$$b(Z) = \frac{1}{2}\pi - \pi Z K_0(Z)I_1(Z) \ .$$

De posse das expressões acima, as expressões finais para as funções Γ_K e ϕ_K serão dadas por::

$$\Gamma_K = \frac{4}{3}\left(\frac{e^2 a_0}{\hbar b v}\right)^2 \sum_{n_k j_k}{}' |<n_\alpha j_\alpha || T_1^* || n_k j_k>|^2 A(Z) +$$

$$+ \frac{4}{15}\left(\frac{e^2 a_0^2}{\hbar b^2 v}\right)^2 \sum_{n_k j_k}{}' |<n_\alpha j_\alpha || T_2^* || n_k j_k>|^2 A_q(Z) , \qquad (5.4.2.8)$$

e:

$$\phi_K = \frac{2}{3}\left(\frac{e^2 a_0}{\hbar b v}\right)^2 \sum_{n_k j_k}{}' |<n_\alpha j_\alpha || T_1^* || n_k j_k>|^2 B(Z) +$$

$$+ \frac{2}{15}\left(\frac{e^2 a_0^2}{\hbar b^2 v}\right)^2 \sum_{n_k j_k}{}' |<n_\alpha j_\alpha || T_2^* || n_k j_k>|^2 B_q(Z) ,$$

(5.4.2.9)

em que $T_1^* = T_1 / a_0$ e $T_2^* = T_2 / a_0^2$, sendo a_o o ***raio de Bohr***.

As funções A(Z), B(Z), A_q(Z) e B_q(Z) comportam-se de acordo com a figura 5.4.2 [GBKO (1959)]:
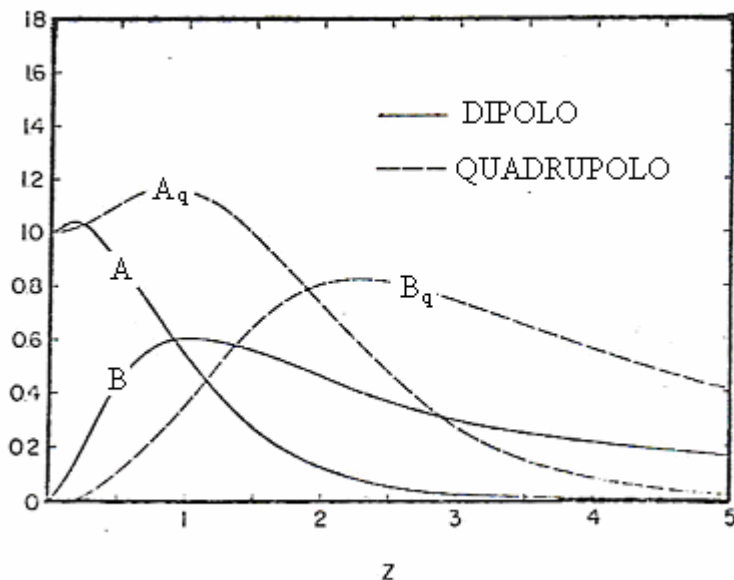
Figura 5.4.2

A seguir, vamos calcular os alargamentos e os deslocamentos para as linhas emitidas pelo átomo de hélio neutro.

5.5 Equações para o Cálculo do Alargamento e do Deslocamento de Linhas Espectrais do Nélio Neutro

Quando o emissor é o átomo de hélio neutro, os estados inicial I e final F envolvidos na transição são definidos por:

$$|K> \; = \; |n_k^a \, \ell_k \, m_k>,$$

com K = I ou F, em que a = 1 para o caso do ***para-hélio*** e a = 3 para o ***orto-hélio***.

Os estados virtuais $|k>$ envolvidos na determinação do alargamento e do deslocamento são definidos por:

$$|k> = |n'^{a}\ell' \; m'> \; .$$

Assim, as funções Γ_K e ϕ_K, com K = I ou F, dadas pelas expressões (5.4.2.8,9), tomarão as seguintes formas:

$$\Gamma_K = \frac{4}{3}\left(\frac{e^2 a_0}{\hbar b v}\right)^2 \sum_{n'^a \ell'}{}' \frac{|<n^a \ell || T_1 || n'^a \ell'>|^2}{a_0^2} A(Z) +$$

$$+ \frac{4}{15}\left(\frac{e^2 a_0^2}{\hbar b^2 v}\right)^2 \sum_{n'^a \ell'}{}' \frac{|<n^a \ell || T_2 || n'^a \ell'>|^2}{a_0^4} A_q(Z) \, , \qquad (5.5.1)$$

$$\phi_K = \frac{2}{3}\left(\frac{e^2 a_0}{\hbar b v}\right)^2 \sum_{n'^a \ell'}{}' \frac{|<n^a \ell || T_1 || n'^a \ell'>|^2}{a_0^2} B(Z) +$$

$$+ \frac{2}{15}\left(\frac{e^2 a_0^2}{\hbar b^2 v}\right)^2 \sum_{n'^a \ell'}{}' \frac{|<n^a \ell || T_2 || n'^a \ell'>|^2}{a_0^4} B_q(Z) \, , \qquad (5.5.2)$$

em que $Z = (b/v)\ \omega_{n^a \ell, n'^a \ell'}$.

Podemos mostrar que a contribuição de quadrupolo nas funções Γ_K e ϕ_K é desprezível para o átomo de hélio neutro, calculando a razão entre os elementos reduzidos de matriz da

contribuição dipolar e quadrupolar, a partir das expressões (5.5.1,2). Com efeito:

$$\frac{(\Gamma_K)_d}{(\Gamma_K)_q} = \frac{5b^2}{a_0^2} \frac{\sum_{n'^a \ell'}' |<n^a \ell||T_1||n'^a \ell'>|^2 A(Z)/a_0^2}{\sum_{n'^a \ell'}' |<n^a \ell||T_2||n'^a \ell'>|^2 A_q(Z)/a_0^4} ,$$

$$\frac{(\phi_K)_d}{(\phi_K)_q} = \frac{5b^2}{a_0^2} \frac{\sum_{n'^a \ell'}' |<n^a \ell||T_1||n'^a \ell'>|^2 B(Z)/a_0^2}{\sum_{n'^a \ell'}' |<n^a \ell||T_2||n'^a \ell'>|^2 B_q(Z)/a_0^4} .$$

Os elementos reduzidos de matriz de dipolo e quadrupolo são dados pelas expressões indicadas abaixo [Oertel e Shomo (1968)], quando as transições virtuais ocorrem mantendo o número quântico principal n^a, ou seja, $n'^a = n^a = n$:

$$|<n^a \ell||\frac{T_1}{a_0^2}||n^a \ell'>|^2 = \begin{cases} \frac{9}{4} n^2 (n^2 - \ell^2) \frac{\ell}{2\ell+1} , & \text{para} \quad \ell' = \ell - 1 \\ \\ \frac{9}{4} n^2 \left[n^2 - (\ell+1)^2 \right] \frac{\ell+1}{2\ell+1} , & \text{para} \quad \ell' = \ell + 1 \end{cases}$$

$$|<n^a \ell||\frac{T_2}{a_0^4}||n^a \ell'>|^2 =$$

$$
=\begin{cases}
\dfrac{25}{4}n^4\left[\left(n^2-\ell^2\right)\left(n^2-(\ell-1)^2\right)\right]\dfrac{\ell(\ell-1)}{(2\ell-1)(2\ell-3)}\,, & \text{para } \ell' = \ell - 1 \\[2ex]
\dfrac{25}{4}n^4\left[\left(n^2-(\ell+2)^2\right)\left(n^2-(\ell+1)^2\right)\right]\dfrac{(\ell+2)(\ell+1)}{(2\ell+3)(2\ell+5)}, & \text{para } \ell' = \ell + 1\,.
\end{cases}
$$

Das expressões acima podemos observar que quanto maior o valor de ℓ menores são os elementos reduzidos de matriz de dipolo e quadrupolo. Portanto, substituindo os elementos reduzidos de matriz nas equações acima, passamos a analisar apenas a relação $(\Gamma_K)_d/(\Gamma_K)_q$. Levando em conta que, em média (vide Figura 5.4.2) *A(Z) ~ $A_q(Z)$,* obtemos:

$$
\frac{(\Gamma_K)_d}{(\Gamma_K)_q} \geq \frac{9}{25}\,\frac{b^2}{a_0^2}\times
$$

$$
\times\frac{n^2\left(n^2-\ell^2\right)\dfrac{\ell}{2\ell+1}+n^2\left[n^2-(\ell+1)^2\right]\dfrac{\ell+1}{2\ell+3}}{n^4\left[\left(n^2-\ell^2\right)\left(n^2-(\ell-1)^2\right)\right]\dfrac{\ell(\ell-1)}{(2\ell-1)(2\ell-3)}+n^4\left[n^2-(\ell+2)^2\right]\cdot\left[n^2-(\ell+1)^2\right]\dfrac{(\ell+2)(\ell+1)}{(2\ell+3)(2\ell+5)}}.
$$

Uma estimativa pode ser feita, considerando os casos limites para ℓ, isto é, $\ell = 0$ e $\ell = n - 1$. Desse modo, teremos:

$$
\frac{(\Gamma_K)_d}{(\Gamma_K)_q} \geq \frac{9}{25}\,\frac{b^2}{a_0^2}\cdot\frac{1}{n^2\left(n^2-4\right)} \qquad \text{para} \quad \ell = 0,
$$

$$\frac{(\Gamma_K)_d}{(\Gamma_K)_q} \geq \frac{9}{25}\ \frac{b^2}{a_0^2}\ \frac{(2n-3)(2n-5)}{\left[n^2-(n-2)^2\right](2n-1)(n-2)} \quad \text{para } \ell = n-1 .$$

Numericamente, observamos que essa razão é da ordem de ~ $10^2\ b^2/a_0^2$ e como b/a_0 ~ 1 na região de forte interação, resulta que:

$$\frac{(\Gamma_K)_d}{(\Gamma_K)_q} \approx 10^2 ,$$

e, portanto, podemos desprezar a contribuição de quadrupolo. No caso do deslocamento da linha, de modo semelhante podemos mostrar que a contribuição quadrupolar é desprezível comparada com a dipolar.

Do que vimos acima, para o hélio neutro, podemos escrever que:

$$\Gamma_K = \frac{4}{3}\left(\frac{e^2 a_0}{\hbar b v}\right)^2 \sum_{n'^a \ell'} |\langle n^a \ell || T_1^* || n'^a \ell' \rangle|^2\ A(Z) , \qquad (5.5.3)$$

$$\phi_K = \frac{2}{3}\left(\frac{e^2 a_0}{\hbar b v}\right)^2 \sum_{n'^a \ell'} |\langle n^a\ \ell || T_1^* || n'^a \ell' \rangle|^2\ B(Z) . \qquad (5.5.4)$$

Desse modo, o alargamento e o deslocamento da linha do hélio neutro são obtidos, então, substituindo-se as expressões de Γ_K e ϕ_K, dadas pelas expressões (5.5.3,4) nas expressões (5.4.5,6).

5.6 Alargamento e Deslocamento Provocados por Elétrons e Íons

O efeito dos íons na aproximação quase estática foi levado em conta na função de correlação temporal obtida pela equação (5.2.26), resultando na forma de linha dada pela equação (5.2.28).

Griem (1962, 1968, 1974a,b) mostrou que, quando os íons são tratados na aproximação quase estática, como foi feito no item 5.2, o alargamento total ω e o deslocamento total S da linha, assim obtida, são muito bem representados pelas expressões abaixo, como a soma dos alargamentos ω_e e ω_i e deslocamentos S_e e S_i eletrônicos e iônicos, ou seja:

$$\omega \cong \omega_e + \omega_i = \left[1 + 1.75A\,(1-0.75R)\right]\omega_e, \qquad (5.6.1)$$

$$S \cong S_e + S_i = S_e \pm 2.0A\,(1-0.75R)\,\omega_e, \qquad (5.6.2)$$

em que:

$$A = \left(\frac{C_4 F_0^2}{e\,\omega_e}\right)^{3/4}, \qquad R = \frac{\rho_m}{\rho_D}, \qquad (5.6.3,4)$$

sendo C_4, F_0 e ρ_m definidos no item 5.2 e ρ_D é o ***raio de Debye***. Os índices e e i representam as contribuições geradas pelos elétrons e íons, respectivamente.

As expressões (5.6.1) e (5.6.2) são válidas para valores de R e de A, obedecendo aos limites: $R \leq 0.8$ e $0.05 \leq A \leq 0.5$. A limitação no parâmetro A é feita inferiormente, pois para $A \leq 0.05$ a interação quadrupolar não é desprezível, isto é, essa condição implica que a intensidade máxima F_0 do campo estático dos íons é pequena e portanto, apesar de o efeito de quadrupolar ser pequeno, ele começa a ficar da ordem de grandeza do efeito dipolar, não podendo ser desprezado. O limite superior de $A \cong 0.5$ ocorre quando a intensidade máxima F_0 do campo eletrostático dos íons é grande, aparecendo o ***efeito Stark linear***. Nestas condições, a linha não é mais isolada, aparecendo a superposição das linhas permitida e proibida.

Nas expressões (5.6.1) e (5.6.2) o alargamento e o deslocamento eletrônicos podem ser calculados pelas teorias existentes. Em particular, usaremos a nossa **Teoria Semiclássica Convergente** desenvolvida no item 5.4.

A utilização das expressões referidas acima para o cálculo de alargamento e deslocamento iônicos depende da condição de validade da aplicação da aproximação quase estática. Nessa aproximação deve estar satisfeita a condição de que o tempo de colisão iônica é muito maior que o tempo de colisão eletrônica, o que pode ser verificada por meio do parâmetro $\sigma \gg 1$, sendo esse parâmetro definido como:

$$\sigma = \frac{\omega_e \rho_m}{V_{íon}} . \qquad (5.6.5)$$

Assim, enquanto o elétron colide com o átomo (emissor), o íon está praticamente parado e, conseqüentemente, utiliza-se a ***distribuição de Holtsmark***, para o campo elétrico $\vec{E}$ no interior do plasma, conforme fizemos no item 5.2.

Uma questão importante a ser observada é que a introdução da contribuição iônica, segundo a aproximação quase estática, provoca uma assimetria na forma da linha espectral, no mesmo sentido em que ocorre o deslocamento desta, quando é feita a convolução do efeito das colisões iônicas com a Lorentziana que descreve a forma da linha gerada apenas pelas colisões eletrônicas.

Quando a condição de validade $\sigma >> 1$ de utilização da aproximação quase estática não for preenchida, as expressões (5.2.29), (5.6.1) e (5.6.2), que representam, respectivamente, o perfil, o alargamento e o deslocamento da linha espectral, devem ser substituídas por expressões que levem em conta o efeito da dinâmica dos íons.

Para $\sigma \leq 1$, GBKO (1959) e Barnard, Cooper e Smith (1974) propõem expressões para o perfil da linha e seus respectivos alargamentos e deslocamentos que levem em conta o movimento dos íons.

GBKO (1959), por exemplo, obtém um perfil reduzido para o caso em que a velocidade do íon ($V_{íon}$) é grande, dado por:

$$j(x,\alpha,\sigma) = \frac{1}{\pi} R_e \int_0^\infty dt \exp\left[ixt - i^{2/3} \frac{3}{4}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{2/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\alpha^{8/9} \sigma^{-1/2} t\right], \quad (5.6.6)$$

em que x, α, e σ foram definidos pelas expressões (5.2.30a,b) e (5.6.5).

Desse modo, o alargamento e o deslocamento totais da linha nessa aproximação são obtidos por meio da expressão do ***perfil reduzido***, como [Griem (1962)]:

$$\omega = \left[1 + 1.3\, \alpha^{8/9} \sigma^{-1/3}\right] \omega_e \ , \quad (5.6.7)$$

$$S = S_e \pm 2.36\, \alpha^{8/9}\, \sigma^{-1/3}\, \omega_e\ , \qquad (5.6.8)$$

Por sua vez, o ***perfil reduzido*** obtido por Barnard, Cooper e Smith (1974), usando a aproximação adiabática, é dado por:

$$j(x,\alpha,\sigma) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{(1+w)}{(x-d)^2 + (1+w)^2}\,, \qquad (5.6.9a)$$

em que:

$$w = \frac{\omega_i}{\omega_e} = \alpha^{8/9}\, \sigma^{-1/3}\, W^I\,(k)\,, \qquad (5.6.9b)$$

$$d = \frac{S_i}{\omega_e} = \pm\left[\alpha^{8/9}\, \sigma^{-1/3}\, D^I\,(k) - 3\alpha^{3/4}\, \frac{\rho_m}{\rho_0}\right], \qquad (5.6.9c)$$

$$k = 1.03\, \sigma^{4/3}\, \alpha^{4/9}\, x, \qquad (5.6.9d)$$

e $W^I(k)$ e $D^I(k)$ são funções tabeladas [Barnard, Cooper e Smith (1974)].

Uma análise da expressão (5.6.9a) mostra que, nos limites $x/\alpha \to +\infty$ e $x/\alpha \to -\infty$, o perfil comporta-se segundo as expressões:

$$j(x,\alpha,\sigma) = \xrightarrow[x \to +\infty]{} \frac{1}{x^2} + \frac{3}{4x^{7/4}},$$

$$j(x,\alpha,\sigma) = \xrightarrow[x \to -\infty]{} \frac{1}{\pi x^2},$$

e no centro da linha $x \to 0$ o perfil $j(x, \alpha, \sigma)$ se aproxima de uma Lorentziana cuja largura e deslocamento são dados por:

$$\omega = \left[1 + 1.36\,\alpha^{8/9}\,\sigma^{-1/3}\right]\omega_e \ , \qquad (5.6.10)$$

$$S = S_e \pm \left[2.36\,\alpha^{8/9}\,\sigma^{-1/3} - 3\alpha^{4/3}\,\frac{\rho_m}{\rho_0}\right]\omega_e \ . \qquad (5.6.11)$$

As duas aproximações expostas para o caso em que $\sigma \leq 1$ levam a expressões idênticas para o alargamento, diferindo apenas no deslocamento da linha pelo termo $-3\,\alpha^{4/3}\,(\rho_m/\rho_0)\omega_e$, que corresponde à introdução do ***"screening" de Debye***.

Uma outra forma de levar em conta o efeito dos íons é tratá-los na ***aproximação de impacto***, válida quando estiverem satisfeitas as condições.

$$\sigma << 1 \quad \text{e} \quad \frac{\omega_i\,\rho_m}{V_{íon}} << 1 \ . \qquad (5.6.12a,b)$$

5.7 Aplicações

Algumas aplicações das expressões deduzidas neste Capítulo podem ser vistas em trabalhos realizados pelos autores e colaboradores. Por exemplo, em 1980, Bassalo, Cattani e Walder apresentaram o cálculo da forma (semilargura e deslocamento) de várias linhas espectrais isoladas Lorentzianas (em Å: 7281, 7065, 6678, 5876, 5048, 5016, 4713, 4121, 3965, 3889, 3188, 2945) do hélio neutro (He I) em um plasma quente. Enquanto a contribuição eletrônica (com e sem "screening" de

Debye) para aquela forma foi calculada por intermédio do ***formalismo convergente***, desenvolvido por Cattani (1972), e Yamamoto e Cattani (1978), e apresentado neste Capítulo, a contribuição iônica foi obtida usando-se o formalismo semiclássico de GBKO (1962). Além do mais, os elementos de matriz reduzidos foram calculados usando-se os valores "oscillator strenght" tabelados por Wiese, Smith e Glennon (1966) e a diferença de energia $\hbar\,\omega_{n^a\ell,n'^a\ell'}$ dados por Moore (1949). Os resultados teóricos são comparados com resultados experimentais, conforme se pode ver nas tabelas apresentadas no Apêndice C5-II.

O ***alargamento Stark*** da componente permitida da linha 3965Å do hélio neutro foi calculado por Araújo, Bassalo, Cattani e Walder (1981). Como no artigo anterior (1980), neste de 1981, usamos o ***formalismo convergente*** para obter a contribuição eletrônica, e o formalismo semiclássico de GBKO (1962) para a contribuição iônica. Nossos resultados teóricos foram comparados com os resultados teóricos e experimentais de Pilon e Barnard (1980) e com os resultados experimentais de Diatta (1977). Ainda usando esse mesmo formalismo, Bassalo, Cattani e Walder (1981) analisaram o ***perfil Stark*** e as larguras da linha 5016Å do hélio neutro. Nossos cálculos teóricos mostraram um bom acordo ao serem comparados com os resultados experimentais de Chiang, Murphy, Chen e Griem (1977).

O ***formalismo convergente*** foi também usado por Bassalo, Cattani e Walder (1982) no cálculo das larguras (ω_e) e deslocamentos (d_e) eletrônicos de 42 linhas espectrais isoladas Lorentzianas (em Å: 584, 537, 522, 20581, 5016, 3965, 7281, 5048, 4438, 6678, 4922, 4388, 15084, 11013, 9603, 19089, 12968, 11045, 18697, 10830, 3889, 3188, 2945, 2829, 7065,

4713, 4121, 5876, 4472, 4026, 12528, 9464, 8362, 21120, 12846, 10668, 17002, 11969, 19543, 12985, 10997, 18686) do hélio neutro (He I) para uma densidade eletrônica de $10^{16}\ /cm^3$ e temperaturas T = 5.000, 10.000, 20.000 e 40.000 K. Além disso, nesses trabalhos foram também calculados os parâmetros A e R definidos por Griem (1974a,b). Nossos resultados estão apresentados no Apêndice C5-III.

É oportuno registrar que os nossos resultados para as larguras e deslocamentos das linhas citadas acima são usados até hoje [Pelaez, Gonzalez, Rodriguez, Aparício e Mar (2006), Omar, Gunter, Wierling e Ropke (2006), Bartecka, Wujec, Halenka e Musielok (2004), Milosavljevic e Djenize (2003, 2002a,b, 2001), Pandey, Rao, Lambert, Jeffery e Asplund (2001)] por pesquisadores do mundo inteiro que trabalham em diagnóstico de plasmas utilizando as transições do hélio como referência.

Apêndice C5-I

CÁLCULO DAS INTEGRAIS DA FUNÇÃO G(ω)

O cálculo das funções $G_{dipolo}(\omega)$ e $\mathrm{G}_{\mathrm{quadrupolo}}(\omega)$, dadas pelas expressões (5.4.1.10a-c) e (5.4.1.13a-d), envolve integrais do tipo:

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{dt\ e^{i\omega t}}}{\left(\mathrm{b}^2 + \mathrm{v}^2 t^2\right)^{n+1/2}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{dt\ (cos\omega t + i\ sen\omega t)}}{\left(\mathrm{b}^2 + \mathrm{v}^2 t^2\right)^{n+1/2}}, \qquad \text{(A1.1)}$$

$$\mathrm{J}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{m}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{dt\ \ t^m\ \ e^{i\omega t}}}{\left(\mathrm{b}^2 + \mathrm{v}^2 t^2\right)^{n+1/2}}, \quad \text{com m = 1 e 2.} \qquad \text{(A1.2)}$$

1) Integral $\mathrm{I_n}$

Tomemos a expressão (A1.1). Como a função envolvendo $sen\ \omega t$ é ímpar, a sua integral no intervalo $(-\infty + \infty)$ é nula e, portanto, resta apenas a integral envolvendo $\cos\ \omega\mathrm{t}$, que é uma função par. Portanto, a expressão (A1.1) tomará a forma:

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{dt\ e^{i\omega t}}}{\left(\mathrm{b}^2 + \mathrm{v}^2 t^2\right)^{n+1/2}} = 2\int_{0}^{+\infty} \frac{\mathrm{dt\ cos\omega t}}{\left(\mathrm{b}^2 + \mathrm{v}^2 t^2\right)^{n+1/2}} =$$

$$= \frac{2}{\mathrm{v}^{2\mathrm{n}+1}} \int_{0}^{+\infty} \frac{\mathrm{dt\ cos\omega t}}{\left(Z_0^2 + t^2\right)^{n+1/2}}, \qquad \text{(A1.3)}$$

onde $Z_0 = b / \mathrm{v}$.

Por outro lado, sabemos que [Gradshteyn e Ryzhik (1965)]:

$$K_n(\omega Z_0) = \frac{\Gamma(\mathrm{n}+1/2)\,(2\,\mathrm{Z}_0)^n}{\Gamma(1/2)\ \omega^{\mathrm{n}}} \int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{dt}\cos\omega\mathrm{t}}{\left(Z_0^2 + t^2\right)^{n+1/2}}\ , \frac{\Gamma(\mathrm{n}+1/2)}{\Gamma(1/2)} = \frac{(2\mathrm{n})!}{2^{2\mathrm{n}}\ \mathrm{n}!}.$$

Levando as expressões acima na expressão (A1.3), e chamando $Z = \omega b / \mathrm{v}$, teremos:

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{dt}\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\mathrm{t}}}{\left(\mathrm{b}^2 + \mathrm{v}^2 t^2\right)^{n+1/2}} =$$

$$\frac{2^{2n+1}}{v^{n+1}} \cdot \frac{\omega^{\mathrm{n}}\ \mathrm{n}!}{(2n)!\ (2\mathrm{b})^{\mathrm{n}}} \cdot \mathrm{K}_{\mathrm{n}}(\omega b / v) \qquad \rightarrow$$

$$\mathrm{I}_{\mathrm{n}} = \frac{2^{\mathrm{n}+1}\ \mathrm{n}!}{\mathrm{v}\ (2\mathrm{n})!\ \mathrm{b}^{2\mathrm{n}}} \cdot \mathrm{Z}^{\mathrm{n}} \cdot \mathrm{K}_{\mathrm{n}}(Z). \qquad \text{(A1.4)}$$

Agora, estudemos os valores particulares de n.

1a) n = 1

Neste caso, a expressão (A1.4) tomará a forma:

$$\mathrm{I}_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{dt}\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\mathrm{t}}}{\left(\mathrm{b}^2 + \mathrm{v}^2 t^2\right)^{3/2}} = \frac{2}{\mathrm{v}\ \mathrm{b}^2} \cdot \mathrm{Z} \cdot \mathrm{K}_1(Z). \qquad \text{(A1.5)}$$

1b) n = 2

Neste caso, a expressão (A1.4) tomará a forma:

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\, e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{5/2}} = \frac{2}{3\, v\, b^4} \cdot Z^2 \cdot K_2(Z)\,. \qquad \text{(A1.6)}$$

2) Integral J_n^m

Tomemos a expressão (A1.2):

$$J_n^m = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\;\; t^m\;\; e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}}, \qquad \text{com} \quad m = 1 \text{ e } 2.$$

Agora, estudemos os valores particulares de m.

2a) m = 1

$$J_n^1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\;\; t\, e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = \frac{1}{i}\;\frac{d}{d\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\;\; e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = \frac{1}{i}\;\frac{dI_n}{d\omega}\,. \qquad \text{(A1.7)}$$

Usando a definição de Z ($Z = \omega b / v$) e a expressão (A1.4), a expressão acima ficará:

$$J_n^1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ t\, e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = \frac{1}{i}\frac{dI_n}{d\omega} = \frac{1}{i}\frac{dI_n}{dZ}\frac{dZ}{d\omega} =$$

$$= \frac{2^{n+1}\ n!}{i\ v^2\ b^{2n-1}\ (2n)!}\frac{d}{dZ}\left[Z^n\ K_n(Z)\right] . \qquad \text{(A1.8)}$$

Considerando que [Gradshteyn e Ryzhik (1965)]:

$$\frac{d}{dZ}\left[Z^n\ K_n(Z)\right] = n\ Z^{n-1}\ K_n(Z) + Z^n\ K_n'(Z),$$

onde a linha (´) indica a derivada em relação ao argumento (Z), e:

$$2\ K_n'(Z) = K_{n-1}(Z) + K_{n-+1}(Z) \ \text{ e } \ \frac{2n}{Z}\ K_n(Z) = -\ K_{n-1}(Z) + K_{n-+1}(Z)$$

$$K_n'(Z) = -\ \frac{n}{Z} K_n(Z) + K_{n-1}(Z) \ \rightarrow \frac{d}{dZ}\left[Z^n\ K_n(Z)\right] = -\ Z^n\ K_{n-1}(Z) . \qquad \text{(A1.9)}$$

Substituindo a expressão (A1.9) na expressão (A1.8), teremos:

$$J_n^1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ t\, e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = -\ \frac{2^{n+1}\ n!}{i\ v^2\ b^{2n-1}\ (2n)!}\ Z^n\ K_{n-1}(Z) . \qquad \text{(A1.10)}$$

Agora, estudemos os valores particulares de n.

2a.1) n = 1

Neste caso, a expressão (A1.10) tomará a forma:

$$J_1^1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ \ t\, e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{3/2}} = - \frac{2}{i\, v^2\ b}\ Z\, K_0(Z)\,. \qquad (A1.11)$$

2a.2) n = 2

Neste caso, a expressão (A1.10) tomará a forma:

$$J_2^1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ \ t\, e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{5/2}} = - \frac{2}{i\, 3\, v^2\ b^3}\ Z^2\ K_1(Z)\,. \qquad (A1.12)$$

2b) m = 2

Neste caso a expressão (A1.2), assumirá a forma:

$$J_n^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ \ t^2\ e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = \frac{1}{i^2} \frac{d^2}{d\omega^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ \ e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = - \frac{d^2 I_n}{d\omega^2}\,.$$

Usando a definição de Z ($Z = \omega b / v$) e as expressões (A1.4,9), a expressão acima ficará:

$$J_n^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt \ t^2 \ e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = - \frac{d^2 I_n}{d\omega^2} = - \frac{d}{dZ}\left(\frac{dI_n}{d\omega}\right) \frac{dZ}{d\omega} =$$

$$= - \frac{b}{v} \frac{d}{dZ}\left(\frac{dI_n}{dZ} \ \frac{dZ}{d\omega}\right) = - \frac{b^2}{v^2} \ \frac{d}{dZ}\frac{dI_n}{dZ} = - \frac{b^2}{v^2} \ \frac{d}{dZ}\frac{dI_n}{dZ} =$$

$$= - \frac{2^{n+1} \ n!}{v^3 \ (2n)! \ b^{2n-2}} \cdot \frac{d}{dZ}\left(\frac{d}{dZ}[Z^n \cdot K_n(Z)]\right) \quad \rightarrow$$

$$J_n^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt \ t^2 \ e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = \frac{2^{n+1} \ n!}{v^3 \ (2n)! \ b^{2n-2}} \cdot \frac{d}{dZ}\left[Z^n \ K_{n-1}(Z)\right].$$

(A1.13)

Considerando que [Gradshteyn e Ryzhik (1965)]:

$$\frac{d}{dZ} \left[Z^n \ K_{n-1}(Z)\right] = Z^n \ K_{n-2}(Z) + Z^{n-1} \ K_{n-1}(Z),$$

a expressão (A1.13) ficará:

$$J_n^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt \ t^2 \ e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{n+1/2}} = \frac{2^{n+1} \ n!}{v^3 \ (2n)! \ b^{2n-2}} \ [Z^n \ K_{n-2}(Z) + Z^{n-1} \ K_{n-1}(Z)]$$

. (A1.14)

Agora, estudemos os valores particulares de n.

2b.1) n = 1

Considerando que $K_{-1}(Z) = K_1(Z)$ [Gradshteyn e Ryzhik (1965)], a expressão (A1.14) tomará a forma:

$$J_1^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ t^2\ e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{3/2}} = \frac{2}{v^3}\ [Z\,K_1(Z) + K_0(Z)]. \qquad (A1.15)$$

2b.2) n = 2

Neste caso, a expressão (A1.14) tomará a forma:

$$J_2^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt\ t^2\ e^{i\omega t}}{\left(b^2 + v^2 t^2\right)^{5/2}} = \frac{2}{3\ v^3\ b^2}\ [Z^2\ K_0(Z) + Z\,K_1(Z)].$$

(A1.16)

Deixamos ao leitor a demonstração das expressões (5.4.1.10a-c) e (5.4.1.13a-d), usando os resultados obtidos neste Apêndice.

Apêndice C5-II

CÁLCULOS COM A TEORIA CONVERGENTE DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS ATÔMICAS (CONTRIBUIÇÕES ELETRÔNICAS E IÔNICAS) DO HÉLIO NEUTRO EM UM PLASMA

Neste Apêndice vamos apresentar os resultados da forma de linha espectral (largura e deslocamento) de algumas linhas do hélio neutro em um plasma quente. Os cálculos da contribuição eletrônica (com e sem "screening" de Debye) foram realizados por intermédio do ***formalismo convergente***, desenvolvido por Cattani (1972), e Yamamoto e Cattani (1978), enquanto a contribuição iônica foi obtida usando-se o formalismo semiclássico de GBKO (1962).

TABELA I. Comparação das semilarguras medidas e calculadas para algumas linhas do hélio neutro

(A)

Comprimento de onda (em Å)	Densidade eletrônica (10^{+16} cm^{-33})	Temperatura (10^3 K)	R	A	Semilarguras (Å) Calculada: Sem Debye "screening"	Semilarguras (Å) Calculada: Com Debye "screening"	Semilarguras (Å) Medida
7281	1.03	20.9	0.29	0.076	0.80	0.80	0.88[a]
7065	1.03	20.9	0.29	0.062	0.46	0.46	0.47[a]
6678	1.03	20.9	0.29	0.190	0.78	0.78	0.98[a]
5876	16.0	49.0	0.30	0.162	4.50	4.50	5.5[b]
	13.0	43.0	0.31	0.152	3.68	3.68	4.9[b]
	4.1	20.0	0.37	0.104	1.22	1.22	
	2.0	18.0	0.35	0.088	0.58	0.58	
	1.03	20.9	0.29	0.076	0.28	0.28	0.39[a]
5048	3.2	30.0	0.29	0.173	5.22	5.22	4.6[c]
	2.0	18.0	0.35	0.157	3.10	3.10	3.4[d]
	1.03	20.9	0.29	0.132	1.58	1.58	1.68[a]
5016	3.2	30.0	0.29	0.257	2.48	2.44	1.9[c]
	17.0	24.0	0.43	0.409	14.90	13.36	13.0[b]
	4.1	20.0	0.37	0.262	3.36	3.24	3.8[d]
	2.0	18.0	0.35	0.213	1.60	1.58	1.8[d]
	1.03	20.9	0.29	0.184	0.78	0.78	0.86[a]
4713	3.2	30.0	0.29	0.138	2.98	2.98	2.9[c]

	13.0	20.0	0.45	0.202	12.06	12.06	14.0[b]
	4.1	20.0	0.37	0.151	3.66	3.66	4.6[d]
	2.0	18.0	0.35	0.128	1.72	1.72	2.05[d]
	1.03	20.9	0.29	0.107	0.90	0.90	0.95[a]
4121	3.2	30.0	0.29	0.189	8.12	8.12	6.2[c]
	2.9	18.0	0.37	0.190	6.98	6.96	7.0[d]
	1.03	20.9	0.29	0.145	2.42	2.42	2.22[a]
3965	1.4	18.0	0.33	0.395	3.34	3.14	4.1[d]
	1.03	20.9	0.29	0.353	2.38	2.28	2.30[a]
3889	3.2	30.0	0.29	0.103	0.70	0.70	0.73[c]
	15.0	26.0	0.41	0.151	3.46	3.46	4.5[b]
	4.1	20.0	0.37	0.109	0.92	0.92	1.25[d]
	2.0	18.0	0.35	0.093	0.42	0.42	0.55[d]
	1.03	20.9	0.29	0.078	0.22	0.22	0.24[a]
3188	15.0	29.0	0.38	0.289	11.74	11.32	13.4[b]
	4.1	20.0	0.37	0.202	3.00	2.98	3.0[a]
	1.7	18.0	0.34	0.161	1.20	1.20	1.35[d]
	1.03	20.9	0.29	0.143	0.72	0.72	0.78[a]
2945	1.03	20.9	0.29	0.220	1.98	1.98	2.0[a]

[a] Kelleher (1977).
[b] Berg, Ali, Lincke, Griem (1962)
[c] Wulff (1958)
[d] Diatta (1977)

TABELA II. Comparação dos deslocamentos medidos e calculados para algumas linhas do hélio neutro

Comprimento de onda (em Å)	Densidade eletrônica (10^{+16} cm^{-3})	Temperatura (10^3 K)	*R*	*A*	Deslocamentos em (Å) Calculado Sem Debye "shielding"	Calculado Com Debye "shielding"	Medido
7281	1.03	20.9	0.29	0.076	+0.37	+0.36	+0.473 [a]
7065	1.03	20.9	0.29	0.062	+0.23	+0.23	+0.302 [a]
6678	1.03	20.9	0.29	0.190	+0.22	+0.19	+0.355 [a]
5876	16.0	49.0	0.30	0.162	-1.37	-1.22	+ 0.7[b]
	13.0	43.0	0.31	0.152	-1.13	-1.02	0.0[b]
	4.1	20.0	0.37	0.104	-0.41	-0.38	-0.30[d]
	2.0	18.0	0.35	0.088	-0.20	-0.19	-0.10[d]
	1.03	20.9	0.29	0.076	-0.097	-0.097	-0.074[a]
5048	3.2	30.0	0.29	0.173	+2.19	+2.05	+2.0[c]
	2.0	18.0	0.35	0.157	+1.43	+1.35	+0.90[d]
	1.03	20.9	0.29	0.132	+0.71	+0.68	+0.891[a]
5016	3.2	30.0	0.29	0.257	-0.83	-0.71	-0.55[c]
	17.0	24.0	0.43	0.409	-5.14	-3.91	-4.8[b]
	4.1	20.0	0.37	0.262	-1.14	-0.94	-0.85[d]
	2.0	18.0	0.35	0.213	-0.54	-0.46	-0.40[d]
	1.03	20.9	0.29	0.184	-0.25	-0.23	-0.283[a]
4713	3.2	30.0	0.29	0.138	+1.34	+1.28	+1.4[c]
	13.0	20.0	0.45	0.202	+5.98	+5.37	+6.0[b]
	4.1	20.0	0.37	0.151	+1.81	+1.71	+2.3[d]
	2.0	18.0	0.35	0.128	+0.87	+0.83	+ 1.0[d]
	1.03	20.9	0.29	0.107	+0.44	+0.43	+ 0.538[a]
4121	3.2	30.0	0.29	0.189	+3.61	+3.31	+2.8[c]

	2.9	18.0	0.37	0.190	+3.43	+3.10	
	1.03	20.9	0.29	0.195	+1.15	+1.09	+1.124[a]
3965	1.4	18.0	0.33	0.395	-1.19	-0.95	-0.73[d]
	1.03	20.9	0.29	0.353	-0.83	-0.70	-0.771[a]
3889	3.2	30.0	0.29	0.103	+0.14	+0.13	+ 0.3[b]
	15.0	26.0	0.41	0.151	+0.77	+0.66	+1.2[b]
	4.1	20.0	0.37	0.109	+0.21	+0.19	+0.25[d]
	2.0	18.0	0.35	0.093	+0.10	+0.99	+0.10[d]
	1.03	20.9	0.29	0.078	+0.048	+0.044	+0.080[a]
3188	15.0	29.0	0.38	0.289	+3.13	+2.36	+4.1[b]
	4.1	20.0	0.37	0.202	+0.80	+0.68	+0.9[d]
	1.7	18.0	0.34	0.161	+0.31	+0.28	+0.30[d]
	1.03	20.9	0.29	0.143	+0.18	+0.17	+0.258[a]
2945	1.03	20.9	0.29	0.220	+0.46	+0.43	+0.683[a]

[a] Kelleher (1977).
[b] Berg, Ali, Lincke, Griem (1962)
[c] Wulff (1958)
[d] Diatta (1977)

Apêndice C5-III

CÁLCULOS COM A TEORIA CONVERGENTE DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO CAUSADOS POR COLISÕES ELETRÔNICAS DE LINHAS ESPECTRAIS ATÔMICAS DO HÉLIO NEUTRO EM UM PLASMA E DOS PARÂMETROS IÔNICOS A E R

Neste Apêndice são apresentados os resultados dos cálculos usando a **Teoria Convergente** dos alargamentos e deslocamentos causados por colisões eletrônicas de 42 linhas do hélio neutro em quatro diferentes temperaturas. São também apresentados os cálculos dos parâmetros iônicos A e R.

Tabela 1. Larguras (ω_e), deslocamentos (d_e) e parâmetro Stark *A* para o He(I) com densidade eletrônica $N = 10^{16}/cm^3$ e temperaturas de 5000, 10.000, 20.000 e 40.000 K.

L (Å)	T (K)	ω_e (Å)	d_e (Å)	A
584	5000	0.1108E-03	-0.1371E-03	0.0126
	10000	0.1290E-03	-0.1328E-03	0.0112
	20000	0.1472E-03	-0.1202E-03	0.0102
	40000	0.1709E-03	-0.1019E-03	0.0091
537	5000	0.4066E-02	-0.2887E-02	0.1604
	10000	0.3863E-02	-0.2383E-02	0.1667
	20000	0.3548E-02	-0.1904E-02	0.1777
	40000	0.3169E-02	-0.1474E-02	0.1934
522	5000	0.1624E-01	-0.1089E-01	0.2965
	10000	0.1519E-01	-0.8826E-02	0.3118
	20000	0.1373E-01	-0.6924E-02	0.3363
	40000	0.1205E-01	-0.5269E-02	0.3710
20581	5000	0.3066E+00	-0.4131E+00	0.0428
	10000	0.3724E+00	-0.4121E+00	0.0370
	20000	0.4524E+00	-0.3812E+00	0.0320
	40000	0.5427E+00	-0.3258E+00	0.0279
5016	5000	0.3562E+00	-0.2587E+00	0.1610
	10000	0.3394E+00	-0.2168E+00	0.1670
	20000	0.3138E+00	-0.1770E+00	0.1771
	40000	0.2832E+00	-0.1406E+00	0.1913
3965	5000	0.9373E+00	-0.6303E+00	0.2958
	10000	0.8769E+00	-0.5122E+00	0.3110
	20000	0.7932E+00	-0.4035E+00	0.3353
	40000	0.6968E+00	-0.3090E+00	0.3695

7281	5000	0.2754E+00	0.3595E+00	0.0905
	10000	0.3178E+00	0.3546E+00	0.0813
	20000	0.3519E+00	0.3278E+00	0.0753
	40000	0.3698E+00	0.2838E+00	0.0725
5048	5000	0.5347E+00	0.6515E+00	0.1517
	10000	0.6064E+00	0.6235E+00	0.1380
	20000	0.6528E+00	0.5578E+00	0.1306
	40000	0.6622E+00	0.4684E+00	0. 1292
4438	5000	0.1265E+01	0.1460E+01	0.2171
	10000	0.1406E+01	0.1371E+01	0.1995
	20000	0.1488E+01	0.1203E+01	0.1912
	40000	0.1481E+01	0.9927E+00	0.1918
6678	5000	0.3954E+00	0.2332E+00	0.1539
	10000	0.3576E+00	0.1801E+00	0.1659
	20000	0.3128E+00	0.1362E+00	0.1835
	40000	0.2683E+00	0.1014E+00	0.2059
4922	5000	0.2254E+01	0.8776E+00	0.6947
	10000	0.1923E+01	0.6398E+00	0.7827
	20000	0.1598E+01	0.4526E+00	0.8991
	40000	0.1300E+01	0.3120E+00	1.0497
4388	5000	0.5443E+01	0.1915E+01	1.2667
	10000	0.4620E+01	0.1350E+01	1.4325
	20000	0.3810E+01	0.9213E+00	1.6552
	40000	0.3069E+01	0.6133E+00	1.9468
15084	5000	0.1375E + 02	-0.9741E+01	0.2973
	10000	0.1300E + 02	-0.8162E+01	0.3101
	20000	0.1196E + 02	-0.6658E+01	0.3301
	40000	0.1073E + 02	-0.5272E+01	0.3581
11013	5000	0.2121E+02	-0.1340E+02	0.4571
	10000	0.1970E+02	-0.1091E+02	0.4830
	20000	0.1773E+02	-0.8620E+01	0.5227
	40000	0.1552E+02	-0.6613E+01	0.5775
9603	5000	0.3777E+02	-0.2138E+02	0.6497
	10000	0.3471E+02	-0.1707E+02	0.6922
	20000	0.3086E+02	-0.1321E+02	0 .7560
	40000	0.2666E+02	-0.9903E+01	0.8436
19089	5000	0.3630E+02	0.1588E+02	0.6707
	10000	0.3156E+02	0.1200E+02	0.7449
	20000	0.2675E+02	0.8817E+01	0.8434
	40000	0.2217E+02	0.6311E+01	0.9709
12968	5000	0.4826E+02	0.1774E+02	1.2556
	10000	0.4122E+02	0.1273E+02	1.4132
	20000	0.3423E+02	0.8873E+01	1.6246
	40000	0.2777E+02	0.6044E+01	1.9006
11045	5000	0.8128E+02	0.2582E+02	1.9498
	10000	0.6844E+02	0.1763E+02	2.2182
	20000	0.5611E+02	0.1178E+02	2.5744
	40000	0.4502E+02	0.7753E+01	3.0369
18697	5000	0.1873E+02	-0.5803E+01	0.7524
	10000	0.1555E+02	-0.4125E+01	0.8651
	20000	0.1266E+02	-0.2834E+01	1.0094

	40000	0.1013E+02	-0.1882E+01	1.1928
10830	5000	0.4046E-01	-0.5627E-01	0.0321
	10000	0.5128E-01	-0.5718E-01	0.0269
	20000	0.6718E-01	-0.5449E-01	0.0219
	40000	0.8896E-01	-0.4849E-01	0.0178
3889	5000	0.8537E-01	0.5968E-01	0.0848
	10000	0.9425E-01	0.4610E-01	0.0788
	20000	0.9863E-01	0.3230E-01	0.0761
	40000	0.9836E-01	0.2075E-01	0.0763
3188	5000	0.2672E+00	0.1983E+00	0.1511
	10000	0.2891E+00	0.1620E+00	0.1424
	20000	0.2959E+00	0.1261E+00	0.1400
	40000	0.2871E+00	0.9512E-01	0.1431
2945	5000	0.6823E+0O	O.4261E+OO	0.2314
	10000	0.7357E+00	O.3268E+OO	0.2187
	20000	0.7458E+00	0.2355E+OO	0.2 164
	40000	O.7139E+OO	0.1630E+00	0.2236
2829	5000	0.1563E+01	0.9212E+00	0.3157
	10000	0.1649E+01	0.6955E+00	0.3032
	20000	0.1639E+01	0.4868E+00	0.3046
	40000	0.1542E+01	0.3433E+00	0.3188
7065	5000	0.1532E+00	0.2170E+00	0.0758
	10000	0.1798E+00	0.2222E+00	0.0672
	20000	0.2055E+00	0.2144E+00	0.0608
	40000	0.2253E+00	0.1935E+00	0.0567
4713	5000	0.2923E+00	0.3904E+00	0.1284
	10000	0.3391E+00	0.3888E+00	0.1149
	20000	0.3780E+00	0.3630E+00	0.1059
	40000	0.3989E+00	0.3170E+00	0.1017
4121	5000	0.7728E+00	0.9994E+00	0.1726
	10000	0.8905E+00	0.9817E+00	0.1552
	20000	0.9807E+00	0.9020E+00	0.1444
	40000	0.1018E+01	0.7755E+00	0.1404
5876	5000	0.1343E+00	-0.1157E+00	0.0722
	10000	0.1377E+00	-0.9678E-01	0.0709
	20000	0.1338E+00	-0.76 15E-01	0.0725
	40000	0.1253E+00	-0.5715E-01	0.0761
4472	5000	0.1360E+01	0.7900E-01	0.6144
	10000	0.1188E+01	. O.6972E-O2	0.6802
	20000	0.1015E+01	-0.2754E-01	0.7653
	40000	0.8495E+00	-0.4055E-01	0.8746
4026	5000	0.3605E+01	0.2518E+00	1.0564
	10000	0.3129E+01	0.4626E-01	1.1749
	20000	0.2649E+01	-0.6152E-01	1.3312
	40000	0.2187E+01	-0.1074E+00	1.5370
12528	5000	0.4110E+01	0.2645E+01	0.1468
	10000	0.4495E+01	0.1980E+01	0.1373
	20000	0.4657E+01	0.1333E+01	0.1337
	40000	0.4585E+01	0.8161E+00	0.1353
9464	5000	0.7176E+01	0.4400E+01	0.2274
	10000	0.7716E+01	0.3319E+01	0.2153

	20000	0.7818E+01	0.2324E+01	0.2132
	40000	0.7501E+01	0.1539E+01	0.2199
8362	5000	0.1365E+02	0.8007E+01	0.3151
	10000	0.1441E+02	0.6021E+01	0.3026
	20000	0.1433E+02	0.4266E+01	0.3038
	40000	0.1350E+02	0.2904E+01	0.3177
21120	5000	0.6076E+01	0.6114E+01	0.1009
	10000	0.7482E+01	0.6236E+01	0.0864
	20000	0.8654E+01	0.6011E+01	0.0774
	40000	O.9331E+O1	0.5416E+01	0.0732
12846	5000	0.7423E+01	0.9304E+01	0.1682
	10000	0.8674E+01	0.9117E+01	0.1496
	20000	0.9679E+01	0.8383E+01	0. 1378
	40000	0.1016E+02	0.7229E+01	0.1329
10668	5000	0.1243E+02	0.1528E+02	0.2454
	100º0	0.1422E+02	0.1472E+02	0.2217
	20000	0.1549E+02	0.1325E+02	0.2080
	40000	0.1587E+02	0.1665E+02	0.2042
17002	5000	0.2007E+02	0.4487E+00	0.6020
	10000	0.1778E+02	-0.5750E+00	0.6593
	20000	0.1548E+02	-0.9799E+00	0.7313
	40000	0.1323E+02	-0.1040E+01	0.8228
11969	5000	0.3195E+02	0.1987E+01	1.0529
	10000	0.2781E+02	0.1455E+00	1.1683
	20000	0.2366E+02	-0.7953E+00	1.3191
	40000	0.1965E+02	-0.1160E+01	1.5161
19543	5000	0.1034E+02	0.7777E+01	0.1546
	10000	0.1126E+02	0.6317E+01	0.1451
	20000	0.1157E+02	0.4818E+01	0.1422
	40000	0.1123E+02	0.3518E+01	0. 1454
12985	5000	0.1357E+02	0.8659E+01	0.2295
	10000	0.1460E+02	0.6698E+01	0.2172
	20000	0.1480E+02	0.4883E+01	0.2151
	40000	0.1418E+02	0.3430E+01	0.2221
10997	5000	0.2363E+02	0.1403E+02	0.3162
	10000	0.2496E+02	0.1064E+02	0.3035
	20000	0.2483E+02	0.7652E+01	0.3046
	40000	0.2340E+02	0.5329E+01	0.3186
18686	5000	0.1102E+02	-0.1924E+01	0.8650
	10000	0.9227E+01	-0.1120E+01	0.9884
	20000	0.7622E+01	-0.6090E+00	1.1408
	40000	0.6219E+01	-0.2951E+00	1.3289

Referências – C5

Araújo, J. M. R., Bassalo, J. M., Cattani, M. and Walder, V. S. 1981. *Revista Brasileira de Física* **11**, p. 877.

Anderson, P. W. 1949. *Physical Review* **76**, p. 647.

Baranger, M. 1958a. *Physical Review* **111**, p. 481.

Baranger, M. 1958b. *Physical Review* **111**, p. 494.

Barnard, A. J., Cooper, J. and Smith, E. W. 1974. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **14**, p. 1025.

Bartecka, A., Wujec, T., Halenka, J. and Musielok, J. 2004. *European Physical Journal* **D29**, p. 265.

Bassalo, J. M. F. 2007 (no prelo). **Eletrodinâmica Clássica**, Livraria da Física, Editora.

Bassalo, J. M. F. e Cattani, M. S. D. 2005. **Teoria de Grupo e Algumas Aplicações em Física**, EDUFPA.

Bassalo, J. M., Cattani, M. and Walder, V. S. 1980. *Physical Review* **A22**, p. 1194.

Bassalo, J. M., Cattani, M. and Walder, V. S. 1981. *Revista Brasileira de Física* **11**, p. 881.

Bassalo, J. M., Cattani, M. and Walder, V. S. 1982. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **28**, p. 75.

Berg, H. F., Ali, A. W., Lincke, R. and Griem, H. R. 1962. *Physical Review* **125**, p. 199.

Cattani, M. 1968. **Tese de Doutoramento**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Cattani, M. 1972. *Physics Letters* **38A**, p. 147.

Chiang, W. T., Murphy, D. P., Chen, Y. G. and Griem, H. R. 1977. *Zeitschrift für Naturforschung* **32A**, p. 813.

Davydov, A. S. 1968. **Quantum Mechanics**, Addison Wesley Publishing Company, Inc.

Deutsh, C. and Klarsfeld, S. 1973. *Physical Review* **A7**, p. 2081.

Diatta, C. S. 1977. **Thésis**, Université D'Orleans (não publicada).

Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. M. 1965. **Table of Integrals, Series and Products**, Academic Press.

Griem, H. R. 1962. *Physical Review* **128**, p. 515.

Griem, H. R. 1968. *Physical Review* **165**, p. 258.

Griem, H. R. 1974a. **Spectral Line Broadening by Plasmas**, Academic Press.

Griem, H. R. 1974b. **Plasma Spectroscopy**, Academic Press.

Griem, H. R., Baranger, M., Kolb, A. C. and Oertel, G. 1962. *Physical Review* **125**, p. 177.

Jackson, J. D. 1992. **Classical Electrodynamics**, John Wiley and Sons, Inc.

Kelleher, D. E. 1977. **PhD Thesis**, University of Maryland (não publicada).

Klarsfeld, S. 1970. *Physics Letters* **32A**, p. 26.

Pandey, G., Rao, N. K., Lambert, D. L., Jeffery, C. S. and Asplund, M. 2001. *Monthly Notes of the Royal Astronomical Society* **324**, p. 937.

Milosavljevic, V. and Djenize, S. 2001. *European Physical Journal* **D15**, p. 99.

Milosavljevic, V. and Djenize, S. 2002a. *Astronomy and Astrophysics* **393**, p. 721.

Milosavljevic, V. and Djenize, S. 2002b. *New Astronomy* **7**, p. 543.

Milosavljevic, V. and Djenize, S. 2003. *European Physical Journal* **D23**, p. 385.

Moore, C.E. 1949. **Atomic Energy Levels**, U. S. National Bureau of Standards Circ. Vol. 1, No. 467.

Murphy, J. S. and Boggs, J. E. 1966. *Journal of Chemical Phys.* **47**, p. 691.

Oertel, G. K. and Shomo, L. P. 1968. *Astrophysical Journal, Supplement* **L6**, p. 175.

Omar, B., Gunter, S., Wierling, A. and Ropke, G. 2006. *Physical Review* **E73**, Art. No. 056405 Part 2.

Pelaez, R. J., Gonzalez, V. R., Rodriguez, F., Aparicio, J. A. and Mar, S. 2006. *Astronomy & Astrophysics* **453**, p. 751.

Pilon, P. J. and Barnard, A. J. 1980. *Canadian Journal of Physics* **57**, p. 1553.

Rose, M. E. 1967. **Elementary Theory of Angular Momentum**, John Wiley and Sons, Inc.

Vainshtein, L. A. and Sobel´man, I. I. 1959. *Optics and. Spectroscopy* **6**, p. 279.

Walder, V. S. 1982. **Tese de Doutoramento**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Wiese, W. L., Smith, M. W. and Glennon, B. M. 1966. **Atomic Transition Probabilities**, U. S. National Bureau of Standards Reference Data Series-4.

Wulff, H. 1958. *Zeitschrift für Physik* **150**, p. 614.

Yamamoto, Y. 1977. **Tese de Doutoramento**, Universidade de São Paulo (não publicada).

Yamamoto, Y. and Cattani, M. 1978. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **20**, p. 271.

CAPÍTULO 6

INTERAÇÕES FRACAS E ESTABILIDADE QUIRAL[1]

[1] Trabalho dos autores publicado no *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 102, p. 441-449 (2006) e no livro **Sense of Beauty in Physics: A Volume in Honor of Adriano Di Giacomo**, pgs. 197-206 (Edizione PLUS – Pisa University Press, 2006).

6.1 Introdução

Como é bem conhecido [Barron (1982), Mason (1982)], a atividade ótica de um material oticamente ativo muda com o tempo. Uma amostra, contendo predominantemente um estereoisômero, pode tornar-se uma mistura de iguais quantidades de cada isômero. Este processo de relaxação, que é chamado de racemização, ocorre espontaneamente ou é devido à interação de uma molécula ativa com o meio ambiente. Muitas teorias têm sido propostas para descrever a racemização [Vardi (2000)].

A atividade ótica ocorre [Barron (1982), Mason (1982)] quando a molécula tem duas distintas configurações, esquerda $|E\rangle$ e direita $|D\rangle$, as quais são degeneradas para o operador paridade $P = P(x)$, isto é, $P(x)|E\rangle = |D\rangle$ e $P(x)|D\rangle = |E\rangle$. O isomerismo esquerda-direita pode ser visto em termos de um poço duplo de potencial e os estados $|E\rangle$ e $|D\rangle$ podem ser descritos como configurações moleculares que estão concentradas à esquerda e à direita do poço de potencial. Os dois enantiômeros de uma molécula quiral são descritos por superposições de auto-estados de paridade par e ímpar de um poço duplo localizado em torno dos mínimos do potencial, $x = a$ e $x = -a$. A coordenada x é inserida no operador paridade $P(x)$ e conecta os dois mínimos do potencial. Ela pode representar a posição de um átomo, a rotação de um grupo em torno de uma ligação, alguma outra coordenada, ou coordenadas coletivas de uma molécula.

Vamos definir por H_o a Hamiltoniana de cada lado do poço duplo e da barreira de potencial $V_o(x)$ separando os dois mínimos do poço duplo. Nesta situação, $|E\rangle$ e $|D\rangle$ são auto-estados de H_o, isto é, $\langle E|H_o|E\rangle = \langle D|H_o|D\rangle = E_o$ e há uma

pequena penetração destes estados interior da barreira $V_o(x)$ de modo que $\langle E|V_o|D\rangle = \langle D|V_o|E\rangle = \delta$.

Assumiremos que o poço duplo de potencial tem a forma de potenciais harmônicos superpostos [Merzbacher (1970)]. Indicando por ω a freqüência fundamental de cada oscilador harmônico e por μ a massa reduzida das partículas vibrando entre $x = a$ e $x = -a$, os estados vibracionais fundamentais $|\Phi(x)\rangle$ dos osciladores harmônicos esquerdo e direito são escritor, respectivamente, como [Merzbacher (1970)]:

$$|\Phi_E(x)\rangle = (\mu\omega/\pi\hbar)^{1/4}\exp\left[-(\mu\omega/2\hbar)(x+a)^2\right], \qquad (6.1.1a)$$

$$|\Phi_D(x)\rangle = (\mu\omega/\pi\hbar)^{1/4}\exp\left[-(\mu\omega/2\hbar)(x-a)^2\right]. \qquad (6.1.1b)$$

Os estados de configuração esquerdo e direito da molécula ativa serão escritos na ***aproximação de Born-Oppenheimer*** (aproximação adiabática) como $|E\rangle = |\psi_E\rangle|\Phi_E(x)\rangle$ e $|D\rangle = |\psi_D\rangle|\Phi_D(x)\rangle$, em que $|\psi\rangle$ descreve todos os graus internos de liberdade da molécula ativa exceto x.

Nestas condições, $\delta = \langle E|V_o(x)|D\rangle = \langle D|V_o(x)|E\rangle$ é dado por [Merzbacher (1970)]:

$$\delta = \left(h\omega/\pi^{3/2}\right)\left(\mu\omega a^2/\hbar\right)^{1/2}\exp\left(-\mu\omega a^2/\hbar\right). \qquad (6.1.2)$$

Na década de 1980, experimentos ópticos [Bouchiat e Pottier (1986), Noecker, Masterson e Wieman (1988)] mostraram casos nos quais a simetria especular (paridade) em

átomos estáveis é quebrada durante absorção de luz. Estes resultados apóiam a teoria da unificação das forças eletromagnética e fraca. A descoberta da violação da paridade em processos atômicos foi o resultado de muitos anos de esforço experimental. Depois do aparecimento das teorias unificadas no começo dos anos 1970, muitos experimentos foram projetados para testar novas teorias, para escolher entre elas, e para medir as constantes fundamentais envolvidas [Bouchiat e Pottier (1986)].

Se os efeitos de interação fraca estão presentes, a paridade é violada e os lados esquerdo e direito do potencial duplo não são mais simétricos. Deste modo, $\langle E|H_o|E\rangle = E_E = E_o - \varepsilon$ e $\langle D|H_o|D\rangle = E_D = E_o + \varepsilon$, em que 2ε é a diferença de energia entre as configurações direita e esquerda devido à interação de violação da paridade. De acordo com cálculos realizados por Di Giacomo, Paffuti e Ristori, em 1980, $\varepsilon/\hbar$ é tipicamente da ordem de 10^{-3} Hz para transições rotacionais e vibracionais e da ordem de 10^{-6} Hz para transições magnéticas nucleares [Harris e Stodolski (1978), Mason e Tranter (1984, 1985), Tranter (1985a,b), MacDermott, Tranter e Trainor (1992)].

Na Secção 6.2 mostraremos como calcular, dentro do contexto da ***equação de Schrödinger***, a racemização quando a molécula ativa é submetida a um potencial perturbativo genérico $U(t)$.

6.2 Molécula Ativa Interagindo com o Ambiente

Em trabalhos precedentes [Cattani (1991, 1992, 1993, 1994, 1995a,b, 1996), Cattani e Bassalo (1997, 1998, 2001)] calculamos, usando a ***equação de Schrödinger***, a racemização quando as moléculas ativas, embebidas em um gás, liquido ou sólido, são submetidas a um campo externo genérico $U(t)$. Em

nosso modelo assumimos que a racemização é produzida essencialmente pelas transições entre dois estados vibracionais: $|E\rangle$ e $|D\rangle$. Desta maneira, a função estado $|\Psi(t)\rangle$ da molécula ativa é representada por

$$|\Psi(t)\rangle = a_E(t)|E\rangle + a_D(t)|D\rangle, \qquad (6.2.1)$$

e obedece à equação $i\hbar\partial|\Psi(t)\rangle/\partial t = [H_o + V_o(x) + U(t)]|\Psi(t)\rangle$. Assim, $a_E(t)$ e $a_D(t)$ são governados pelas seguintes equações diferenciais:

$$da_E(t)/dt = -(i/\hbar)[a_E(t)(E_o - \varepsilon + U_{EE}) + a_D(t)(\delta + U_{ED})], \qquad (6.2.2a)$$

$$da_D(t)/dt = -(i/\hbar)[a_D(t)(E_o + \varepsilon + U_{DD}) + a_E(t)(\delta + U_{DE})], \qquad (6.2.2b)$$

em que os elementos de matriz U_{nk}, com $n,k = E,D$, são dados por $U_{nk} = \langle n|U(t)|k\rangle$.

Como as interações quirais são iguais [Vlot, van Miltenburg e Oonk (1997)], definimos $u = U_{EE} = U_{DD}$. A interação heteroquiral será indicada por $\varphi = U_{ED} = U_{DE}$. Neste caso as expressões (6.2.2a,b) são escritas como:

$$da_E(t)/dt = -(i/\hbar)[a_E(t)(E_o - \varepsilon + u) + a_D(t)(\delta + \varphi)], \qquad (6.2.3a)$$

$$da_D(t)/dt = -(i/\hbar)\left[a_D(t)\left(E_o + \varepsilon + u\right) + a_E(t)\left(\delta + \varphi\right)\right]. \quad (6.2.3b)$$

Nas próximas Secções 6.3, 6.4 e 6.5, essas expressões (6.2.3a,b) gerais serão aplicadas para calcular a racemização e a estabilidade óptica para três casos diferentes.

6.3 Racemização Produzida por Colisões Binárias Assumindo $\varepsilon = 0$

Nesta secção assumimos que $\varepsilon = 0$ e que a molécula ativa é embebida em um gás diluído ou comprimido ou em um líquido em que o potencial $U(t)$ é devido a colisões binárias [Cattani e Bassalo (2001), Ch'en e Takeo (1957)] entre as moléculas do sistema ativo. Em gases diluídos as colisões têm duração muito curta (em torno de 10^{-11} seg para um sistema na temperatura ambiente) com uma freqüência de colisão muito alta, para densidades moleculares $N \approx 10^{17}/cm^3$. As colisões moleculares induzem transições entre as configurações E e D, descritas por φ nas expressões (6.2.3a,b). As transições espontâneas entre E e D são descritas por δ. Fazendo $\varepsilon = 0$ nas expressões (6.2.3a,b), $a_E(t)$ e $a_D(t)$, essas equações podem ser resolvidas exatamente dando:

$$a_E(t) = \exp\left[-i\left(E_o(t)/\hbar + \theta_{EE}(t)\right)\right] \times$$

$$\times \left[a\exp\left(-i\theta_{ED}(t)\right) + b\exp\left(i\theta_{ED}(t)\right)\right]/2 \,, \qquad (6.3.1a)$$

$$a_D(t) = \exp\left[-i\left(E_o(t)/\hbar + \theta_{EE}(t)\right)\right] \times$$

$$\times \left[a\exp\left(-i\theta_{ED}(t)\right) - b\exp\left(i\theta_{ED}(t)\right)\right]/2 , \qquad (6.3.1b)$$

em que a e b são constantes a serem determinadas pelas condições iniciais e:

$$\theta_{nk}(t) = \int_0^t \langle \mathrm{n} |\ \mathrm{V}_0(x) + \mathrm{U(t)}\ | \mathrm{k} \rangle\ \mathrm{dt}/\hbar , \qquad (6.3.1c)$$

com $n, k = E, D$.

Se em $t = 0$ a molécula ativa é preparada de modo que $|\Psi(0)\rangle = |E\rangle$, obtemos, a partir das expressões (6.3.1ab), e colocando $a_D(0) = 1$ e $a_D(0) = 1$, que $a = b = 1$. Portanto, o estado da molécula ativa será descrita por:

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left[-i\left(E_o t/\hbar + \theta_{EE}(t)\right)\right] \times$$

$$\times \left\{\cos\left[\theta_{ED}(t)\right]|E\rangle - isen\left[\theta_{ED}(t)\right]|D\rangle\right\} . \qquad (6.3.2)$$

Dessa maneira, a função básica $r(t) = \left|\langle D|\Psi(t)\rangle\right|^2$ será dada por [Cattani (1991,1994,1995a,b)]:

$$r(t) = \left|\langle D|\Psi(t)\rangle\right|^2 = \left\{sen^2[\theta_{ED}(t)]\right\}, \qquad (6.3.3a)$$

$$\theta_{ED}(t) = \int_o^t \langle E | \, V_o(x) + U(t) \, | D \rangle \; dt/\hbar + \int_o^t \varphi(t)\; dt/\hbar\,,$$
(6.3.3b)

em que {...} significa uma média sobre os efeitos de colisões binárias que são aditivas, independentes e randômicas. A interação $U(t)$ é escrita como uma soma de interações binárias dadas simplesmente por $u(t) = \gamma / R(t)^p$, em que γ é a constante de força entre as partículas interagentes, $R(t)$ a distância entre elas e tomada como uma função do tempo t, $p = 4,5,...$ se a interação é dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo e assim por diante, respectivamente.

No caso de um gás diluído, tratando as colisões binárias na ***aproximação de impacto***, temos que [Cattani (1995a,b), Ch'en e Takeo (1957)]:

$$r_1(t) = [1 - \cos(2\delta t/\hbar)\exp(-\lambda t)]/2\,, \qquad (6.3.4)$$

em que $\lambda = (\gamma/\hbar)^{2/(p-1)} N(kT/m)^{(p-3)/(2p-2)}$, N é a densidade de moléculas perturbadoras, k é a ***constante de Boltzmann***, T é a temperatura absoluta do sistema e m é a massa reduzida das partículas colidentes.

Para um gás comprimido ou um líquido, no qual as colisões são ***quase estáticas***, mostramos que [Cattani e Bassalo (2001)]:

$$r_2(t) = \left[1 - \cos(2\delta t/\hbar)\exp(-\lambda^* t^{3/p})\right]/2\,, \qquad (6.3.5)$$

em que $\lambda^* = (8\pi/p)N(\gamma/2\hbar)^{3/p}\int_o^\infty x^{-(p+3)/p} sen^2 x dx$.

Levando em conta as expressões (6.3.4,5), verificamos que em gases e líquidos as colisões binárias randômicas entre as moléculas ativas e perturbativas sempre produzem a racemização da amostra. Comparando $r_1(t)$ e $r_2(t)$ verificamos que $r_1(t)$, em gases diluídos, decai no tempo com $\exp(-\lambda t)$ e em gases densos e líquidos $r_2(t)$ decai mais suavemente, com $\exp(-\lambda^* t^{3/p})$, pois $p = 4,5,...$ e assim sucessivamente.

Objetivando fazer uma estimativa de $r_1(t)$ e $r_2(t)$, assumiremos que há somente uma interação dipolo-quadrupolo ($p = 4$) entre as moléculas ativa e perturbativa. Neste caso, [Cattani (1993)], desde que $\gamma = d\langle E|Q(x)|D\rangle = d\theta\exp(-\mu\omega a^2/3\hbar)$, λ é dado por:

$$\lambda = 13.0\, N\ (kT/m)^{1/6}(\theta\ d/\hbar)^{2/3}\exp(-2\mu\omega a^2/3\hbar), \qquad (6.3.6)$$

em que d é o dipolo elétrico da molécula perturbadora e θ o elemento de matriz de quadrupolo da molécula ativa entre as configurações esquerda e direita. Analogamente, λ^* é escrito como:

$$\lambda^* = 2.86\pi\ N(\theta\ d/2\hbar)^{3/4}\exp(-3\mu\omega a^2/4\hbar). \qquad (6.3.7)$$

Então, de acordo com as expressões (6.3.4,5), o sistema inevitavelmente racemiza quando $\varepsilon = 0$ e as colisões entre as moléculas ativas e perturbativas são binárias, aditivas, independente e randômicas.

Uma estimativa numérica de $r_1(t)$ e $r_2(t)$ será feita considerando os seguintes parâmetros moleculares típicos: $a = 10^{-8}$ cm, $\mu = 10^{-23}$ g, $m = 10^{-22}$ g, $d = 10^{-18}$ e.s.u., $\theta = 10^{-26}$ e.s.u., $T = 300$ K e $N = 10^{17}$ /cm^3. As freqüências ω

serão escritas como $\omega = A\times10^{13}$ rad/s. Levando em conta esses valores, verificamos que $\delta/\hbar$, λ e λ^*, definidos pelas expressões (6.1.2) e (6.3.6,7), são dados por:

$$\delta/\hbar = 1.10\times10^{21} A^{3/2} \exp(-9.52A)\, y^{-1},$$

$$\lambda = 5.03\times10^{15} \exp(-6.35A)\, y^{-1} \quad \text{e}$$

$$\lambda^* = 2.90\times10^{12} \exp(-7.14A)\, y^{-1},$$

respectivamente, medindo os tempos em anos (y).

Nas Figuras 6.3.1 e 6.3.2 são mostrados $r_1(t)$ e $r_2(t)$, respectivamente, como uma função de t, medido em anos, para $A = 4.5$. Para um gás diluído, de acordo com a Figura 6.3.2, a racemização ocorre para $t > 1$ dia. Conforme a Figura 6.3.1, o fator $r_1(t)$ para $t < 0.002$ oscila em torno de 0.5, assumindo rapidamente este valor para tempos $t > 0.002$ y. Como vemos na Figura 6.3.2, $r_2(t)$ oscila por um longo período ($0 < t < 10^5$ y) em torno de 0.5 assumindo assintoticamente este valor somente para $t > 2\times10^5$ y. Estes resultados mostram que o mecanismo de racemização devido a colisões binárias em gases diluídos (***aproximação de impacto***) é muito mais eficiente do que o produzido pelas ***interações quase estáticas*** em gases comprimidos e líquidos. Note que quando U é estático (ver Secção 6.3), não há racemização.

Em conclusão, quando $\varepsilon = 0$ e $U(t)$ é criado por colisões randômicas binárias, o sistema oticamente ativo inevitavelmente racemiza. Isto implica que para tempos muito longos a "atividade óptica" ou "rotação óptica" da amostra definida por $O_p(t) = 1 - 2r(t)$ torna-se igual a zero.
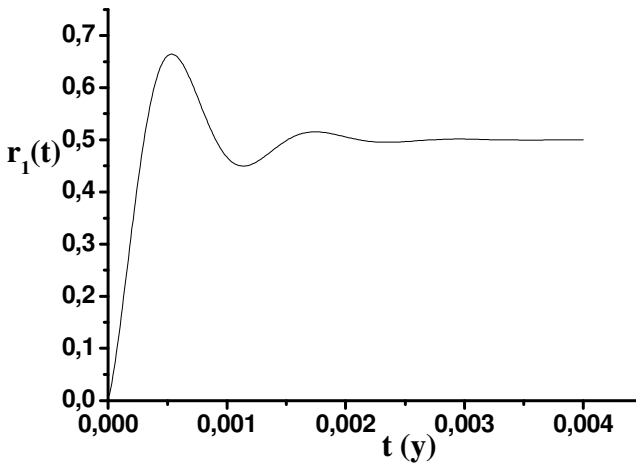
Fig. 6.3.1. Função $r_1(t)$ para gases diluídos, definida pela expressão (6.3.4), em função do tempo t, medido em anos (y). A racemização foi calculada considerando a freqüência de oscilação harmônica $\omega = 4.5 \times 10^{13}$ rad/s.
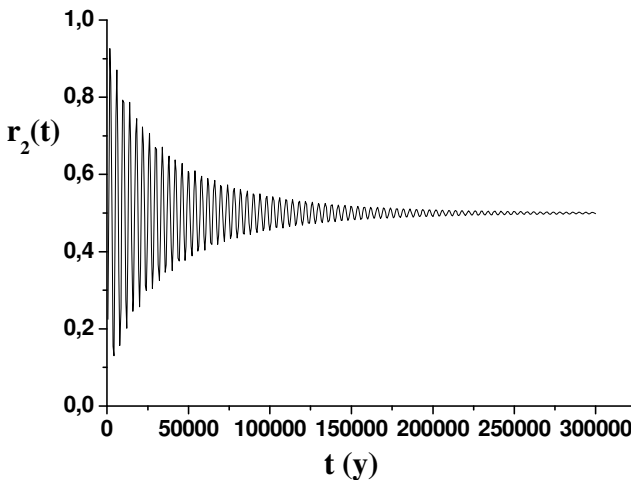
Fig. 6.3.2. Função $r_2(t)$ para gases densos e líquidos, definida pela expressão (6.3.5), em função do tempo t, medido em anos (y). A racemização foi calculada considerando a freqüência de oscilação harmônica $\omega = 4.5 \times 10^{13}$ rad/s.

6.4 Estabilidade Quiral Gerada por um Efeito Cooperativo entre as Moléculas Interagentes e pelas Interações Fracas

Vamos considerar agora o caso em que $\varepsilon \neq 0$ e a molécula ativa é embebida em um gás denso, líquido ou sólido, no qual as interações múltiplas dominam as interações binárias e existe um efeito cooperativo entre as moléculas interagentes. Devido a este comportamento cooperativo assumiremos que cada molécula é sujeita a um campo médio resultante dessas interações combinadas de todas as outras moléculas do sistema. Esse campo médio é entendido como um ***campo de Hartree autoconsistente***.

O potencial de interação cooperativo, que será indicado por $U(x)$, será levado em conta no contexto da ***equação de Schrödinger*** simultaneamente com a interação fraca. Conseqüentemente, como $U(x)$ é estático, as expressões (6.2.3a,b) podem ser resolvidas exatamente. Deste modo, se em $t = 0$ a molécula ativa é preparada de modo que $|\Psi(0)\rangle = |E\rangle$, o estado molecular será descrito por [Cattani (1994)]:

$$|\Psi(t)\rangle = \exp(iEt/\hbar) \left\{\left[\cos^2\chi + sen^2\chi \exp(2i\Delta t/\hbar)\right]|E\rangle - \right.$$

$$\left. - \; i \; sen(2\chi) \; sen(\Delta t/\hbar)|D\rangle\right\} , \qquad (6.4.1)$$

em que $\cot g 2\chi = \varepsilon/(\delta + \varphi)$ e $\Delta = [\varepsilon^2 + (\delta+\varphi)^2]^{1/2}$.

Sendo $sen(2\chi) = (\delta+\varphi)/[\varepsilon^2 + (\delta+\varphi)^2]^{1/2}$, a função $r(t)$ será dada por

$$r(t) = \left|\left\langle D \middle| \Psi(t) \right\rangle\right|^2 = \Theta\, sen^2 \left\{ \left[\varepsilon^2 + (\delta + \varphi)^2 \right]^{1/2} t / \hbar \right\}, \qquad (6.4.2)$$

em que Θ é a ***amplitude de*** $r(t)$ dada por $\Theta = (\delta + \varphi)^2 / [\varepsilon^2 + (\delta + \varphi)^2]$.

Assim, quando U é estático, de acordo com a expressão (6.4.2), não há racemização e a atividade óptica $O_p(t)$ oscila com um período dado por $T = 2\pi\hbar / [\varepsilon^2 + (\delta + \varphi)^2]^{1/2}$ em torno do valor médio $< O_p >= 1 - \Theta / 2$.

Deste modo, para existir uma estabilidade quiral, isto é, $O_p = 1$, é necessário que $\Theta << 1$. Então, quando há uma interação cooperativa $U(x)$ entre as moléculas da amostra, a estabilidade óptica ocorre somente se $\varepsilon >> (\delta + \varphi)$.

Vamos considerar o caso particular de gases densos e líquidos compostos por moléculas dipolares. Este é um caso especial porque o mecanismo de interação cooperativa aparece entre as moléculas da amostra e $U(x)$ pode ser facilmente calculado [Claverie e Jona-Lasinio (1986)]. Em um meio dielétrico [Claverie e Jona-Lasinio (1986), Onsager (1936), Böttcher (1973)] aparece uma ***campo de reação*** $\vec{E}_r$ dado por $\vec{E}_r = 2(\xi - 1)\vec{d} / (2\xi + 1)R^3$, em que ξ é a constante dielétrica do meio, $\vec{d}$ é o momento de dipolo médio da molécula ativa e R é o raio da cavidade onde $\vec{d}$ está embebido. Deste modo, o potencial de interação entre $\vec{E}_r$ e a molécula ativa é dado por $U(x) = -\vec{d} \cdot \vec{E}_r$. Uma vez que o elemento de matriz do dipolo da molécula ativa entre $|E\rangle$ e $|D\rangle$ é zero, a interação heteroquiral $\langle E | U(x) | D \rangle = \varphi$ desta molécula com $\vec{E}_r$ será calculada levando em conta, por exemplo, o momento de quadrupolo $Q(x)$ da

molécula ativa. Assim, φ será dado por $\varphi \approx d\langle E|Q(x)|D\rangle / R^4$, em que $\langle E|Q(x)|D\rangle = \theta \exp(-\mu\omega a^2 / \hbar)$, sendo θ o elemento de matriz de quadrupolo da molécula ativa entre as configurações esquerda e direita [Cattani (1993)]. Desse modo, φ é dado por:

$$\varphi \approx (\theta d / R^4) \exp(-\mu\omega a^2 / \hbar) . \qquad (6.4.3)$$

Agora, vamos estimar a amplitude de racemização $\Theta = (\delta + \varphi)^2 / [\varepsilon^2 + (\delta + \varphi)^2]$, definida pela expressão (6.4.2), levando em conta que δ / h e φ / h são dados, respectivamente, por $\delta/h = (2\omega/\pi^{3/2})\ (\mu\,\omega a^2/\hbar)^{1/2} \exp(-\mu\,\omega a^2/\hbar)$ e $\varphi/h = (\theta d/hR^4) \exp(-\mu\omega a^2/\hbar)$, de acordo com as expressões (6.1.2) e (6.4.3). Estes dois fatores, usando os parâmetros moleculares definidos na Secção 6.3, considerando $R \approx 3\times10^{-8}$ cm e colocando $\omega = A\times10^{13}$ rad/s, tornam-se:

$$\delta / h = 5.54\times10^{12} A^{3/2} \exp(-9.52A) \text{ Hz} \quad \text{e}$$
$$\varphi / h = 1.51\times10^{12} \exp(-9.52A) \text{ Hz.}$$

Na Figura 6.4.1 as amplitudes $\Theta(A)$, para $\varepsilon / h = 10^{-3}$ Hz e $\varepsilon / h = 10^{-6}$ Hz, são plotadas como uma função do parâmetro A.
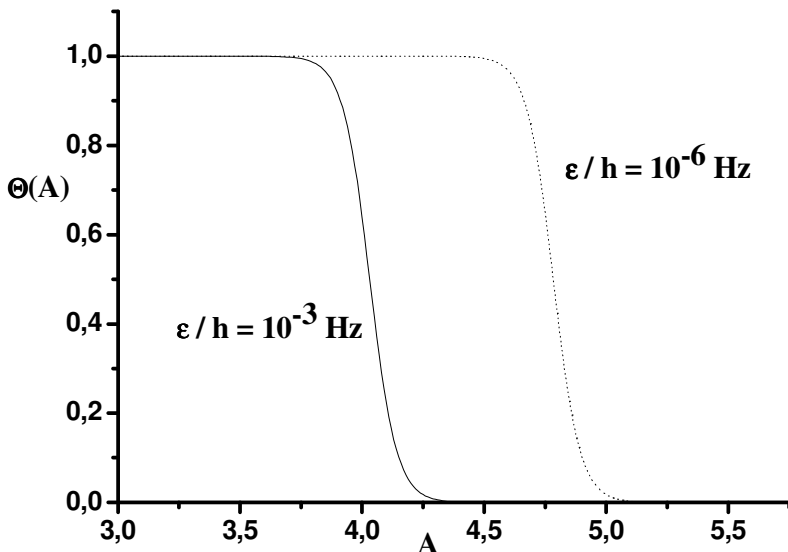
Fig. 6.4.1 Amplitude $\Theta(A)$ definida pela expressão (6.4.2), em função do parâmetro A, definido pela equação $\omega = A \times 10^{13}$ rad/s. Dois casos limites têm sido considerados: $\varepsilon / h = 10^{-3}$ Hz (transições rotacional e vibracional) e $\varepsilon / h = 10^{-6}$ Hz (transições magnéticas nucleares)

Na Figura 6.4.1 vemos que a amplitude Θ decresce muito rapidamente para freqüências $\omega > 4 \times 10^{13}$ rad/s. Quando $\varepsilon / h = 10^{-3}$ Hz (transições rotacionais e vibracionais), Θ localiza-se no intervalo $1.82 \times 10^{-8} \leq \Theta \leq 1.67 \times 10^{-13}$, para freqüências ω localiza-se no intervalo $5 \times 10^{13} \leq \omega \leq 6 \times 10^{13}$ rad/s. Estes resultados mostram que é possível conseguir estabilidade óptica para freqüências $\omega > 5 \times 10^{13}$ rad/s. Quando $\varepsilon / h = 10^{-6}$ Hz (transições nucleares magnéticas), condições de estabilidade são obtidas para $\omega > 5 \sim 5.5 \times 10^{13}$ rad/s. Estes resultados mostram que para freqüências $\omega > 5.5 \times 10^{13}$ rad/s a diferença de energia ε gerada

pela força fraca produz estabilidade quiral porque, para estas freqüências, ε torna-se muito maior do que δ e φ. Nestas condições a atividade óptica torna-se igual a um, ou seja, $O_p = 1$.

Finalmente, o caso de uma molécula isolada é obtido colocando $\varphi = 0$ na expressão (6.4.2). Conseqüentemente, a amplitude Θ é dada por $\Theta = \delta^2 /(\varepsilon^2 + \delta^2)$, mostrando que a estabilidade quiral deve ocorrer quando $\varepsilon >> \delta$. De acordo com a Figura 6.4.1, isto acontece para $\omega > 5 \sim 5.5 \times 10^{13}$ rad/s. Se $\varepsilon = 0$, $r(t)$ é dado por $r(t) = sen^2(2\delta t/\hbar)$, mostrando que há uma oscilação E-D com um período $T = \pi\hbar/\delta$. Como $\delta/h = 5.54 \times 10^{12} A^{3/2} \exp(-9.52A)$ Hz, de acordo com a Secção 6.2, e tomando, por exemplo, $A = 5$, obtemos $T \approx 43$ dias. Por outro lado, para esse valor de A, se $\varepsilon/h = 10^{-3}$ Hz, teríamos estabilidade quiral, pois o parâmetro Θ é praticamente igual a zero , ou seja, $\Theta = 1.6 \times 10^{-12}$.

No caso de uma molécula ativa isolada ($\varphi = 0$), o efeito das interações fracas no bloqueio das oscilações E-D, que ocorrem quando $\varepsilon >> \delta$, pode ser explicado usando a relação de incerteza da energia $\Delta E \Delta t \approx \hbar$. De fato, como o tempo de oscilação espontânea entre as configurações E e D é $\Delta t = T = \pi\hbar/\delta$, a incerteza na energia é dada por $\Delta E \approx \delta$. Deste modo, se há uma diferença de energia ε entre E e D, as transições naturais E-D são permitidas somente quando $\Delta E \approx \delta \geq \varepsilon$. Por outro lado, as transições serão proibidas quando $\varepsilon >> \delta$. Na presença de uma energia de interação φ, usando o mesmo raciocínio, as transições E-D são bloqueadas quando a condição $\varepsilon >> \delta + \varphi$ é obedecida.

6.5 Racemização e Estabilidade Quiral quando $\varepsilon \neq 0$ e U(t) é Gerada por Colisões Randômicas

Na Secção 6.3 calculamos $r(t)$ assumindo que $\varepsilon = 0$ e que o potencial $U(t)$ dependente do tempo, era gerado por colisões binárias randômicas. Na Secção 6.4, determinamos as condições para a estabilidade quiral assumindo que $\varepsilon \neq 0$ e que a molécula ativa é submetida a um potencial estático $U(x)$ devido a um efeito cooperativo entre as moléculas interagentes do sistema.

Nesses dois casos, as expressões (6.2.3a,b) podem ser resolvidas exatamente. No primeiro caso (Secção 6.3), $\varepsilon = 0$ e $U(t)$ depende do tempo. No segundo caso (Secção 6.4), $\varepsilon \neq 0$ e $U = U(x)$ é independente do tempo. Por outro lado, quando $\varepsilon \neq 0$ e $U = U(t)$, as expressões (6.2.3a,b) não podem ser resolvidas exatamente. Nestas condições, verificamos que $r(t)$, no caso de colisões binárias randômicas, é dado por:

$$r(t) \approx (\delta / \Delta_o)^2 \{1 - \cos(2\Delta_o t / \hbar) \exp[-f(t)]\} / 2, \qquad (6.5.1)$$

em que $\Delta_o = (\varepsilon^2 + \delta^2)^{1/2}$, $f(t) = \lambda t$ para gases diluídos e $f(t) = \lambda * t^{3/p}$ para gases comprimidos e líquidos, em uma aproximação quase estática, de acordo com a Secção 6.3.

Vamos considerar três casos particulares da expressão (6.5.1). (1) Quando $\varepsilon = 0$ obteremos $r_1(t)$ e $r_2(t)$ dados pelas expressões (6.3.4,5), respectivamente, que descreve a racemização da amostra. (2) Quando $\varepsilon >> \delta$ vemos que $r(t) = 0$, que é a condição para a estabilidade quiral. (3) Quando $\varepsilon \neq 0$ e $U = 0$, obtemos $r(t) = (\delta / \Delta_o)^2 sen^2(\Delta_o t / \hbar)$ que é o caso de uma molécula isolada analisada na Secção 6.4.

Definindo $r_{max} = 0.5(\delta / \Delta_o)^2$, verificamos, por intermédio da expressão (6.5.1), que a atividade óptica varia no

intervalo $1-2r_{max} \leq O_p \leq 1$. Também vemos que para tempos muito longos, isto é, para $f(t) >> 1$, $r(t)$ tende assintoticamente para um valor máximo r_{max}. Assim, há racemização, isto é, $O_p = 0$, somente quando $\delta >> \varepsilon$, pois $r_{max} = 0.5$. Por outro lado, há estabilidade quiral, isto é, $O_p = 1$, quando $\varepsilon >> \delta$ pois $r_{max} = 0$. Vamos estimar os valores de ω para esses dois casos extremos assumindo que $\varepsilon / h = 10^{-3}$ Hz e tomando $\delta / h = 5.54 \times 10^{12} A^{3/2} \exp(-9.52A)$ Hz, dado na Secção 6.3, relembrando que A é definido por $\omega = A \times 10^{13}$ rad/s. Assim, verificamos que a estabilidade quiral deve ocorrer quando $A > 5.2$, isto é, para $\omega > 5.2 \times 10^{13}$ rad/s e que há racemização quando $A < 4$, isto é, para $\omega < 4 \times 10^{13}$ rad/s. Para freqüências no intervalo $4 \times 10^{13} < \omega < 5.2 \times 10^{13}$ rad/s $r(t)$ oscila e decresce quando o tempo aumenta tendendo assintoticamente para r_{max} que se encontra no intervalo $0 < r_{max} < 1/2$.

Na Figura 6.5.1 a função $r(t)$, definida pela expressão (6.5.1), é mostrada como função do tempo no caso de gases diluídos para $\varepsilon = 10^{-3}$ e $A = 4.7$. De acordo com esta figura, $r(t)$ oscila entre 0 e 0.082 e estabiliza com $r_{max} \approx 0.041$ para $t > 10^{-2}$ anos ~ 3.6 dias, dando uma atividade óptica assintótica $O_p \approx 0.918$.
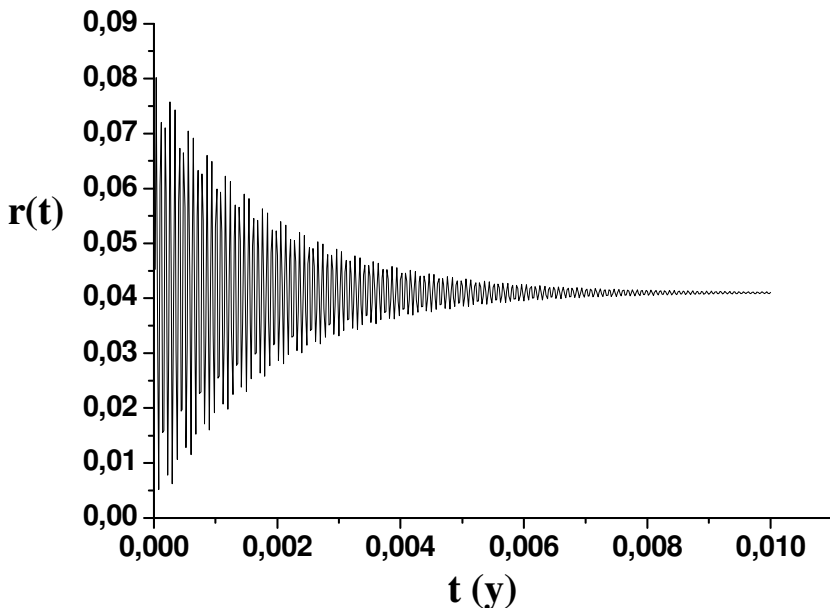
Fig. 6.5.1. Função $r(t)$ definida pela expressão (6.5.1) como função do tempo t, medido em anos, para $\varepsilon / h = 10^{-3}$ Hz e $A = 4.7$

6.6 Sumário e Discussões

Nas Secções 6.3 e 6.5 calculamos $r(t)$ assumindo que a interação U entre as moléculas ativa e perturbativa é devida a colisões binárias, aditivas, independentes e randômicas. Mostramos que quando $\varepsilon = 0$ o sistema óptico inevitavelmente racemiza, isto é, $O_p = 0$ para tempos muito longos. Por outro lado, se $\varepsilon \neq 0$, há racemização somente quando $\delta >> \varepsilon$ e há estabilidade quiral ($O_p = 1$) somente quando $\varepsilon >> \delta$.

Como mostramos na Secção 6.4, quando U é criado por um efeito cooperativo no sistema ativo não há racemização

independentemente do valor de ε e há estabilidade quiral somente quando $\varepsilon >> \delta + \varphi$. Isto é, quando a diferença de energia ε é suficientemente grande para bloquear as transições E-D induzidas pelo tunelamento natural e pelo potencial cooperativo.

Em nosso modelo, a interação cooperativa $U(x)$ é entendida como um ***campo de Hartree autoconsistente*** e foi levado em conta no contexto da ***equação de Schrödinger***, simultaneamente com a interação fraca. Em nossa aproximação, a simetria esquerda-direita é quebrada pela interação fraca, a qual é responsável, sob algumas condições, pela estabilidade óptica.

Em um modelo proposto recentemente por Vardi (2000) para estudar a estabilidade quiral, o campo autoconsistente tem duas componentes: $U_{\hom}$ e U_{het}, geradas pelas interações homoquiral e heteroquiral, respectivamente. Essas componentes foram introduzidas em uma ***equação de Schrödinger não-linear*** com o propósito de promover a evolução temporal do sistema ativo. Ele mostrou que, quando interações $U_{\hom}$ são energicamente favoráveis em relação às interações U_{het}, há uma quebra espontânea de simetria esquerda-direita que viria amplificar a atividade óptica de uma mistura quase racêmica.

A Mecânica Quântica Não-Linear tem sido usada [Vardi (2000), Koschany, Kuffer, Obermaiar e Plessner (1994)] para explicar a estabilidade quiral. Esta parece ser uma tentativa plausível porque os estados estacionários de uma ***equação de Schrödinger não-linear*** [Koschany, Kuffer, Obermaiar e Plessner (1994), Smerzi, Fantoni, Giovanazzi e Shenoy (1997)] não necessitam ser auto-estados dos operadores relativos ao grupo de simetria do potencial. Assim, o termo não-linear introduz uma quebra espontânea de simetria [Smerzi, Fantoni, Giovanazzi e Shenoy (1997), Davies (1981)] que favorece a localização em um dos poços. Contudo, ***equações de***

Schrödinger não-lineares realistas devem ser deduzidas levando em consideração os efeitos cooperativos em interações de muitos-corpos na amostra [Smerzi, Fantoni, Giovanazzi e Shenoy (1997), Davydov (1982), Davies (1981), Yomosa (1978)]. Este algoritmo permitiria obter uma fiel equação não-linear para estudar a estabilidade óptica. As equações não-lineares consideradas por Vardi (2000) e Koschany, Kuffer, Obermaiar e Plessner (1994) não foram obtidas dessa maneira. Eles propuseram, de um modo arbitrário, equações seguindo modelos não-lineares genéricos adotados na literatura [Krenke e Campbell (1986)]. Além disso, sabemos que equações não-lineares exibem um número grande de soluções ricas e complexas dependendo da magnitude dos parâmetros não-lineares. Assim, da análise de Vardi (2000) e Koschany, Kuffer, Obermaiar e Plessner (1994), é difícil concluir que os efeitos não-lineares são ou não realmente mecanismos efetivos responsáveis pela estabilidade quiral.

Finalmente, é importante observar que nossas conclusões a respeito da estabilização dos enantiômeros são limitadas às moléculas que principalmente racemizam por intermédio de apenas uma inversão simples entre dois estados (E e D). Entretanto, há muitos outros mecanismos de racemização [Eliel e Wilen (1994)]. Em nosso trabalho, esses processos não foram considerados.

Referências – C6

Barron, L. D. 1982. **Molecular Light Scattering and Optical Activity**, Cambridge University Press.

Böttcher, C. J. F. 1973. **Theory of Electric Polarization**, Elsevier.

Bouchiat, M. A. and Pottier, L. 1986. *Science* **234**, p. 1203.

Cattani, M. 1991. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **46**, p. 507.

Cattani, M. 1993. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **49**, p. 325.

Cattani, M. 1994. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **52**, p. 831.

Cattani, M. 1995a. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **54**, p. 1059.

Cattani, M. 1995b. *Nuovo Cimento* **D17**, p. 1083.

Cattani, M. 1996. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **55**, p. 191.

Cattani, M. and Bassalo, J. M. F. 1997. *Nuovo Cimento* **D19**, p. 977.

Cattani, M. and Bassalo, J. M. F. 1998. *Chirality* **10**, p. 519.

Cattani, M. and Bassalo, J. M. F. 2001. *Journal of Quantum Spectroscopy Radiation Transfer* **69**, p. 107.

Ch´en, S. and Takeo, M. 1957. *Reviews of Modern Physics* **29**, p. 20.

Claverie, P. and Jona-Lasinio, G. 1986. *Physical Review* **A33**, p. 2245.

Davies, E. B. 1981. *Communications in Mathematical Physics* **74**, p. 2145.

Davydov, A. S. 1982. **Biology and Quantum Mechanics**, Pergamon Press; ------ .1982. *Soviet Physics Uspekhi* **25**, p. 892, e referências aí incluídas.

Di Giacomo, A., Paffuti, G. and Ristori, C. 1980. *Nuovo Cimento* **B55**, p. 110.

Eliel, E. and Wilen, S. H. 1994. **Stereochemistry of Organic Compounds**, John Wiley & Sons.

Harris, R. A. and Stodolski, L. 1978. *Physics Letters* **B78**, p. 313.

Krenke, V. M. and Campbell, D. K. 1986. *Physical Review* **B34**, p. 4959.

Koschany, A., Kuffer, J., Obermaiar, G. M. and Plessner, K. 1994. *Physics Letters* **A185**, p. 412.

MacDermott, A. J., Tranter, G. E. and Trainor, S. J. 1992. *Chemical Physics Letters* **194**, p. 152.

Mason, S. F. 1982. **Molecular Optical Activity and Chiral Discrimination**, Cambridge University Press.

Mason, S. F. and Tranter, G. E. 1984. *Molecular Physics* **53**, p. 1091.

Mason, S. F. and Tranter, G. E. 1985. *Proceedings of the Royal Society of London Serie* **A 397**, p. 45.

Merzbacher, E. 1970. **Quantum Mechanics**, John Wiley & Sons.

Noecker, M. C., Masterson, B. P. and Wieman, C. E. 1988. *Physical Review Letters* **61**, p. 310.

Onsager, L. 1936. *Journal of the American Chemical Society* **58**, p. 1486.

Smerzi, A., Fantoni, F., Giovanazzi, S. and Shenoy, S. R. 1997. *Physical Review Letters* **79**, p. 4950.

Tranter, G. E. 1985a. *Molecular Physics* **56**, p. 825.

Tranter, G. E. 1985b. *Chemical Physics Letters* **115**, p. 286.

Vardi, A. 2000. *Journal of Chemical Physics* **112**, p. 8743 e muitas referências aí incluídas.

Vlot, M. J., Van Miltenburg, J. C. and Oonk, H. A. J. 1997. *Journal of Chemical Physics* **107**, p. 10102.

Yomosa, S. J. 1978. *Journal of the Physical Society of Japan* **44**, p. 602.

José Maria Filardo Bassalo nasceu em Belém do Pará, em 10 de setembro de 1935. Em 1958, formou-se em Engenharia Civil pela antiga Escola de Engenharia do Pará; em 1965, recebeu o título de Bacharel em Física pela Universidade de Brasília; em 1973 e 1975, respectivamente, obteve os títulos de Mestre em Física e Doutor em Física, pela Universidade de São Paulo. Em 1961, ingressou como Instrutor de Ensino no então *Núcleo de Física e Matemática da UFPA*; em 1978 e 1989, tornou-se, por intermédio de Concursos, Interno e Público, respectivamente, Professor Adjunto e Professor Titular do Departamento de Física da UFPA. Neste Departamento, desenvolveu trabalhos de ensino, pesquisa e divulgação da Física, com o seguinte resultado: 24 ***Disciplinas*** de Graduação; 8 ***Disciplinas*** de Extensão; 14 ***Disciplinas*** de Pós-Graduação (*lato* e *stricto sensu*); 10 Teses de Mestrado orientadas e/ou co-orientadas; 29 Trabalhos de Conclusão de Curso orientados; 40 trabalhos científicos publicados no Brasil e no exterior; 181 trabalhos sobre a História da Física divulgados em revistas nacionais e internacionais; 181 palestras, conferências, seminários e mini-cursos proferidos em várias instituições de ensino publicado e privado no Brasil; escreveu 24 artigos para Capítulos de livros; Parecerista ad hoc do *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*; Verbetes no **Who's Who in World** (1999, 2000); **Who's Who in Science and Engineering** (2000-2001); **Outsanding People of the 20th Century** (1999); Membro Titular da Academia Roraimense de Ciências; Membro Ativo da Academia de Ciências de New York; Membro das seguintes Sociedades Científicas: Sociedade Brasileira de Física, Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Sociedade Brasileira de História da Ciência (fundador) e Sociedade Portuguesa de Física; escreveu 166 artigos nos seguintes jornais: *O Liberal*, *A Província do Pará*, *Diário do Pará* e *Jornal Pessoal*, de Belém; *Jornal da Ciência*, do Rio de Janeiro; o *Estado de São Paulo*, de São Paulo. É autor dos seguintes livros - Editados pela UFPA: **Introdução à Mecânica dos Meios Contínuos** (1973); **Aspectos Contemporâneos da Física** (2000), com Antônio Boulhosa Nassar e Mauro Sérgio Dorsa Cattani; **Tópicos da Mecânica Quântica de de Broglie-Bohm** (2003), com Antônio Boulhosa Nassar, Mauro Sérgio Dorsa Cattani e Paulo de Tarso Santos Alencar; **Teoria de Grupo e Algumas Aplicações em Física** (2005), com Mauro Sérgio Dorsa Cattani; **Crônicas da Física**: Tomos 1 (1987); 2 (1990); 3 (1992); 4 (1994); 5 (1998); 6 (2002); **Nascimentos da Física (3.500 a. C. 1900 A. D.)** (1996); **Nascimentos da Física (1901-1950)** (2000); **Nascimentos da Física (1951-1970)** (2005); Outras Editoras: **Eletrodinâmica Quântica** (Editora Livraria da Física, 2006), **Ética e Atividade Científica** (Átomo/EDUFPA, 2006), com Robson Fernandes de Farias e José Edison Ferreira. Para detalhes desse resumo curricular, ver o sítio: http://www.bassalo.com.br.

Mauro Sérgio Dorsa Cattani nasceu em Pompéia, Estado de São Paulo, no dia 29 de maio de 1942. Em 1963, bacharelou-se em Física pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (FFCLUSP). Em 1964 foi contratado como assistente do Prof. Cesar Lattes na Cadeira de Física Superior do Departamento de Física da FFCLUSP. Em 1965, participou da criação de um Grupo de Geofísica em Salvador, Bahia, no Departamento de Física da Universidade Federal da Bahia.. No período de 1966-1968, esteve no Instituto de Física da Universidade de Pisa, Itália, desenvolvendo sua Tese de Doutoramento. Obteve os títulos de **Doutor em Física** em setembro de 1968 e de **Livre Docência** em setembro de 1969, ambos no Departamento de Física da FFCLUSP. Em 1970, participou da criação de um Grupo de Astrofísica no Instituto de Física da USP (IFUSP). No ano de 1972, fez seu Pós-Doutoramento no Laboratório de Infra-Vermelho em Orsay, França. Em 1972, foi promovido a **Professor Adjunto**. Em 1974, participou da criação de um Grupo de Plasmas que deu origem ao primeiro Tokamak Brasileiro (TBr 1). Em 1977, foi eleito ***Membro Titular*** da Academia de Ciências do Estado de São Paulo. Em 1985, tornou-se **Professor Titular** do Departamento de Física Geral e Experimental do IFUSP. Foi Editor Associado da Revista *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* de 1982 a 1993. É **referee** do *Physical Review E* e tem cerca de 140 trabalhos publicados em revistas de âmbito internacional, orientou 9 doutoramentos e 8 mestrados. Publicou em 1990 o livro Elementos de Mecânica dos Fluidos pela Editora Edgard Blücher Ltda, em 2000 o livro Aspectos Contemporâneos da Física pela EDUFPA, em colaboração com José Maria Filardo Bassalo e Antônio Boulhosa Nassar, em 2003 o livro Tópicos da Mecânica Quântica de de Broglie-Bohm pela EDUFPA, em colaboração com Bassalo, Nassar e Paulo de Tarso Santos Alencar e em 2005 o livro **Teoria de Grupo e Algumas Aplicações em Física** pela EDUFPA em colaboração com J.M.F.Bassalo. Tem vários artigos de divulgação científica publicados no jornal *O Estado de São Paulo*.